

# Химия и технология топлив и масел

## 1 (563) '2011

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

#### Рациональное использование сырья

*Ф. Р. Исмагилов, Л. А. Коханчиков,  
Т. С. Богатырев, М. И. Денильханов.* 3  
Утилизация сернистого попутного газа

#### Технология альтернативных топлив

*К. Е. Панкин, Ю. В. Иванова, Р. И. Кузьмина, С. Н. Штыков.* 8  
Сравнение биотоплив с нефтяными топливами  
по физико-химическим характеристикам

### ТЕХНОЛОГИЯ

*В. Р. Нигматуллин, Э. Г. Теляшев, И. Р. Нигматуллин,  
Е. Е. Довгополый, Р. Г. Нигматуллин.* 11  
Получение трансформаторного масла  
с улучшенными электрическими характеристиками

*А. Дж. Гусейнова, Х. Ю. Исмаилова, Э. А. Касумзаде.* 13  
Достижения в развитии процесса  
каталитического крекинга в Азербайджане

### ХИММОТОЛОГИЯ

*М. Б. Бергельсон, И. Р. Татур, Б. П. Тонконогов.* 16  
Трибологические свойства экстрактов  
селективной очистки масляных дистиллятов

### ИССЛЕДОВАНИЯ

*Е. Х. Эль-Моссалами, С. Н. Басахель, А. И. Обаид.* 19  
Эффективность нанесения на поверхность  
каталитической системы NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксида цинка

*Д. В. Цыганков, А. М. Мирошников, А. М. Гришаева.* 23  
Определение взаимной растворимости в тройной системе  
прямогонный бензин—оксид пропилена—вода

*И. К. Шишкова, Д. С. Стратиев, К. Г. Станулов.* 26  
Влияние на состав бензина азотсодержащих соединений  
в сырье каталитического крекинга

*А. И. Бабаев, А. З. Таиров, Э. А. Мамедов,  
А. М. Гусейнова, А. Г. Ахмедов.* 32  
Разработка математической модели и оптимизация  
процесса получения белых масел

*А. С. Ширкунов, В. Г. Рябов, А. В. Кудинов,  
А. Н. Нечаев, А. С. Дегтянников.* 36  
Взаимосвязь адгезионных свойств нефтяных  
дорожных битумов и содержания в них высокоплавких парафинов

*Цан Фушен, Оун Янь, Линь Хон, Фен Щиньфан, Цан Хуэбинь.* 40  
Ингибирование отложений высокомолекулярных  
парафинов в нефтяных скважинах

*Салих С. Аль-Джуaid.* 44  
Ингибирование коррозии углеродистой стали 1018  
в кислой среде с помощью этоксилированных жирных спиртов

*Ф. М. Аль-Новайзер, М. Абдалла, Е. Х. Эль-Моссалами.* 49  
Масло розмарина как ингибитор коррозии  
углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты

### ЭКОЛОГИЯ

*М. В. Бузаева, В. Т. Письменко, Е. С. Климов.* 54  
Утилизация смазочно-охлаждающих жидкостей  
с использованием модифицированного диатомита

# Chemistry and Technology of Fuels and Oils

## 1 (563) '2011

Редактор  
**С. Е. Шанурина**

Ответственный секретарь  
**О. В. Любименко**

Графика и верстка  
**В. В. Земсков**

Подготовка материалов  
**Н. Н. Петрухина**

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

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

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

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

## Contents

### CURRENT PROBLEMS

#### Rational Use of Feedstock

- F. R. Ismagilov, L. A. Kokhanchikov, T. S. Bogatyrev,  
and M. I. Denil'khanov.* 3  
Utilization of Sour Associated Gase

#### Alternative Fuels

- K. E. Pankin, Yu. V. Ivanova, R. I. Kuz'mina, and S. N. Shtykov.* 8  
Comparison of the Physicochemical Characteristics  
of Biofuels and Petroleum Fuels

### TECHNOLOGY

- V. R. Nigmatullin, E. G. Telyashev, I. R. Nigmatullin,  
E. E. Dobvgopolyi, and R. G. Nigmatullin.* 11  
Production of Transformer Oil with Improved  
Electrical Characteristics
- A. Dzh. Guseinova, Kh. Yu. Ismailova, and E. A. Kasumzade.* 13  
Advances in the Development of Catalytic Cracking in Azerbaidzhan

### CHEMMOTOLOGY

- M. B. Bergel'son, I. R. Tatur, and B. P. Tonkonogov.* 16  
Tribological Properties of Extracts  
from Selective Treatment of Oil Distillates

### RESEARCH

- E. H. El-Mossalamy, S. N. Basahel, and A. Y. Obaid.* 19  
Efficacy of Application of Zinc Oxide on the Surface  
of the NiO/A<sub>12</sub>O<sub>3</sub> Catalytic System
- D. V. Tsygankov, A. M. Miroshnikov, and A. M. Grishaeva.* 23  
Determination of Mutual Solubility  
in the Straight-Run Naphtha-Propylene Oxide-Water System
- I. K. Shishkova, D. S. Stratiev, and K. G. Stanulov.* 26  
Effect of Nitrogen-Containing Compounds  
in Catalytic Feedstock on the Composition of Gasoline
- A. I. Babaev, A. Z. Tairov, Z. A. Mamedov, A. M. Guseinova,  
and A. G. Akhmedov.* 32  
Development of A Mathematical Model and Optimization  
of Production of White Oils
- A. S. Shirkunov, V. G. Ryabov, A. V. Kudinov, A. N. Nechaev,  
and A. S. Degtyannikov.* 36  
Correlation of the Adhesive Properties of Petroleum  
Paving Asphalts and High-Melting Paraffin Content
- Fusheng Zhang, Jian Ouyang, Hong Lin, Xinfang Feng,  
and Huaibin Zhang.* 40  
Inhibition of Deposits of High-Molecular-Weight Paraffins in Oil Wells
- S. Al-Juaid Salih.* 44  
Inhibition of Corrosion of Carbon Steel 1018 in Acid Medium  
with Ethoxylated Aliphatic Alcohols
- F. M. Al-Nowaiser, M. Abdallah, and E. H. El-Mossalamy.* 49  
Rosemary Oil as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel  
in 0.5 M Solution of Sulfuric Acid

### ECOLOGY

- M. V. Buzaeva, V. T. Pis'menko, and E. S. Klimov.* 54  
Utilization of Cutting Fluids with Modified Diatomite

Ф. Р. Исмагилов, Л. А. Коханчиков, Т. С. Богатырев, М. И. Денильханов

НП «Интегрированные технологии», ООО «АНК»,  
Астраханский государственный технический университет

## **Утилизация сернистого попутного газа**

*Рассмотрена проблема утилизации сернистых попутного газа и природного газа небольших месторождений. В качестве одного из направлений решения этой проблемы предложено создание непосредственно на месторождении производства продуктов промышленной химии, в частности реагентов против сульфатвосстанавливающих бактерий с использованием в качестве сырья сероводорода. Приведены результаты испытания биоцида «Эдванс», технология получения которого основана на взаимодействии сероводорода, содержащегося в углеводородном газе, с другим сырьевым нефтехимическим компонентом. По результатам широкого круга промышленных испытаний данный биоцид допущен к применению в нефтегазовой отрасли.*

**Ключевые слова:** попутный газ, сероводород, утилизация, химические поглотители, нефтепромысловая химия, серосодержащие продукты, биоцид, технология, схема, установка.

**П**осле периода бурного развития нефтегазовой отрасли в 80-х годах прошлого столетия проблема использования попутного газа (ПГ) вновь становится предметом внимания государства [1]. Постановлением Правительства РФ с 2012 г. вступает в силу количественный показатель сжигания нефтяного газа на факельных установках: не более 5% от объема его добычи [2]. Энергетической стратегией России на период до 2020 г. приоритет отдан глубокой переработке и комплексному использованию углеводородного сырья. В связи с этим предусматривается модернизация действующих газоперерабатывающих заводов (ГПЗ). Аналогичные задачи ставит перед собой и ОАО «Газпром», которое намечает освоение производства продуктов газохимии, повышение степени извлечения ценных компонентов из газа, увеличение производства продуктов более глубокой переработки углеводородного сырья при введении новых и загрузке действующих перерабатывающих мощностей.

За последние 5–10 лет в нефтегазовой отрасли наметился некоторый процесс инвестирования

в создание технологий и строительство объектов утилизации газа с целью получения топлива для собственных потребностей или получения дополнительной выгоды от продажи сырья и продуктов переработки [3]. За эти годы сформировались следующие направления использования ПГ:

- выработка электроэнергии для собственных производственных потребностей;
- получение сжиженных газов, газового бензина и сухого газа для коммунально-бытового потребления;
- каталитическая переработка газа с получением жидких моторных топлив путем создания малых газохимических установок;
- создание мощностей по производству химических продуктов по методу Фишера–Тропша, прежде всего для малотоннажных производств, ориентированных на освоение небольших по запасам месторождений нефти и газа [4, 5];
- создание малотоннажных мощностей по подготовке и очистке попутного газа от сероводорода, меркаптанов и диоксида углерода непосредственно на промысле.

Особенность современного этапа развития промышленного газового хозяйства состоит в том, что приемлемые экономические показатели инвестиционных проектов до сих пор в значительной степени достигались в основном за счет больших месторождений, на которых удельные капитальные затраты на переработку газа ниже, чем на мелких и удаленных объектах добычи газа. Недавно проведены расчеты, показавшие, что месторождения с добычей газа более 30–40 млн. м<sup>3</sup>/год оказываются эффективными при любом из перечисленных методов утилизации газа [4]. Для месторождений с добычей газа от 1 до 30 млн. м<sup>3</sup>/год суммарные размеры штрафов соизмеримы с объемами капитальных вложений в мероприятия по утилизации газа. При добыче менее 1 млн. м<sup>3</sup>/год капитальные затраты превышают штрафы.

Исходя из этих данных авторы приходят к выводу, что при такой ценности ПГ и продуктов переработки полностью решить проблему сжигания ПГ на основе рыночных механизмов, как того требует упомянутое Постановление Правительства,

невозможно. Отсюда следует, что 95%-ная утилизация газа ряда небольших месторождений возможна только при экономической поддержке государства [6, 7]. Не отрицая справедливость этого положения, следует добавить, что механизм стимулирования со стороны государства кроме традиционных экономических форм должен включать меры по развитию инновационных технологий по переработке газа. Срок, установленный Постановлением Правительства для снижения уровня сжигания, не дает времени для создания новых или коренной модернизации существующих ГПЗ или установок на основе инновационных технологий.

В этой ситуации должны быть найдены, по нашему мнению, такие инновационные решения по утилизации попутного газа, которые уже в ближайшее время могут дать определенные результаты. Одним из таких решений может быть создание небольших производств и выпуск на месторождениях широкой номенклатуры малотоннажных продуктов на основе комплексного использования попутного газа, т.е. полного использования всех его компонентов: как углеводородных, так и сопутствующих неуглеводородных (инертных газов, диоксида углерода и серосодержащих соединений). Подобный опыт имеется в США и Канаде: там создано более 1400 газоперерабатывающих производств, выпускающих широкую номенклатуру продуктов.

Создание малотоннажных мощностей по очистке попутного газа от сероводорода и меркаптанов непосредственно на промысле является обязательной стадией промысловой подготовки газа для транспортирования, хранения и дальнейшей глубокой переработки. При этом, как уже было отмечено, желательна с максимальной эффективностью

использовать ресурсы сероводорода и меркаптанов, т.е. получать из них продукты большей стоимости с лучшими экологическими характеристиками.

Ранее нами было отмечено, что относительно новым направлением рациональной утилизации сероводорода в промысловых условиях является получение традиционного продукта — элементной серы в различных товарных формах, например коллоидной или полимерной серы. Однако значительно больший интерес с экономической точки зрения могут представлять органические и неорганические серосодержащие соединения, получаемые в виде готовых продуктов или полупродуктов для малотоннажной химии [8]. В их числе важное место занимают серосодержащие соединения, потенциально пригодные в качестве сырьевых или промежуточных продуктов для производства химических реагентов, представляющих интерес для использования непосредственно на объектах добычи, транспорта и хранения нефти и газа, т.е. так называемые продукты нефтепромысловой химии.

Потребление различных видов химических реагентов в стране растет. По итогам 2008 г. емкость российского рынка продуктов нефтепромысловой химии уже составила 120 тыс. т [9]. Это ингибиторы коррозии, деэмульгаторы, ингибиторы солеотложения, а также широко применяемые различные реагенты для борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО) и сульфат-восстанавливающими бактериями (СВБ), поглотители сероводорода и меркаптанов, кислорода, ингибиторы гидратобразования и др. [10].

Из перечисленных реагентов особое место занимают реагенты для борьбы с СВБ. Эти микроорганизмы обнаруживаются во всех нефтепромысловых средах и в

продуктивном пласте практически всех нефтяных месторождений, использующих при проведении технологических процессов воды без антибактериальной обработки. Основными отрицательными последствиями жизнедеятельности данных микроорганизмов являются высокая коррозионная агрессивность и образование биогенного сероводорода восстановлением сульфат-ионов в результате сульфатредукции.

Для снижения активности биоценоза СВБ на месторождении необходимо предусматривать периодическую или постоянную обработку всей жидкости, поступающей на установку промысловой подготовки нефти и применяемой в системе поддержания пластового давления, реагентами, обладающими бактерицидными свойствами. Это позволит уменьшить или полностью замедлить развитие биоценоза СВБ, а также опасность микробиологической коррозии. Кроме того, необходимо проводить бактерицидную обработку всей воды, применяемой при бурении скважин и технологических работах в скважинах [11].

Бактерициды нашли широкое применение для стабилизации и увеличения срока службы буровых растворов и при проведении комплекса мероприятий по повышению нефтеотдачи [12]. Потребность в биоцидах в будущем будет расти за счет использования их для обработки таких видов топлив, как автомобильное, дизельное, мазут, керосин. Предприятия, занимающиеся производством, транспортированием и продажей нефтепродуктов, пока еще не обращают внимания на проблему микробного поражения топлива. Прямые и косвенные экономические последствия этого явления остаются вне контроля [13].

В рамках решения отмеченной проблемы нами разрабатывается

технология синтеза биоцидов из сероводорода как одного из сырьевых компонентов, в качестве других сырьевых компонентов используются доступные нефтехимические полупродукты, в частности азотсодержащие органические соединения. Последние получают непосредственно на промысле в виде водного раствора требуемой концентрации (возможна доставка на промысел уже готового рабочего раствора). Технология основана на химическом взаимодействии сероводорода с рабочим раствором и пригодна для осуществления на небольших установках в условиях промысла или на заводских установках по переработке сероводородсодержащих газов [14].

На ГПЗ в качестве источника сероводорода могут быть использованы как сернистые углеводородные газы, в том числе сжиженные, и другие виды легкого углеводородного сырья, так и кислый газ после установки аминовой очистки. Необратимое химическое связывание сероводорода рабочим раствором сопровождается высокой степенью очистки газа от него, что позволяет попутно решить важную задачу очистки газов от сероводорода.

Следует заметить, что необходимость создания эффективных химических поглотителей для использования на небольших установках очистки попутных газов от сероводорода и меркаптанов является давней, но до сих пор нерешенной важной проблемой. Общеизвестно, что строительство малогабаритных установок сероочистки по традиционной абсорбционной технологии, например с использованием этаноламинов в качестве абсорбента, приводит к увеличению в 1,5–2 раза затрат на переработку газа. В то же время на этих установках до конца не решается задача очистки газа от сероводорода, поскольку появляется практически нерешенная про-

блема утилизации выделяемого из газа относительно небольшого количества концентрированного сероводорода. В предлагаемой технологии удаление сероводорода из газа и его утилизация осуществляются в одну стадию, причем с получением продукта, потребляемого на месте.

На важность создания небольших установок по очистке газа от сероводорода указывает также то, что из-за их отсутствия не эксплуатируется ряд малых нефтяных месторождений с высоким газовым фактором, имеющих в составе газа сероводород. Объемное содержание сероводорода в газе дегазации, например, на месторождениях Нижнего Поволжья достигает 7%, а на одном из месторождений Северного Кавказа находится на уровне 11% [15].

Процесс получения одного из ряда разрабатываемых нами биоцидов доведен до промышленной реализации под торговым названием «Эдванс». Проведены испытания этого процесса в опытно-промышленных и промышленных условиях. Реагент допущен к применению в нефтяной и газовой промышленности. С помощью различных присадок качество биоцида доводится на месте применения до нормативных требований, согласованных с потребителями в ходе испытаний биоцида на стадии разработки технических условий. Реагент оптимизирован по соотношению эксплуатационных показателей и технологической эффективности с ценами на него.

Опыт промышленных испытаний показывает, что реагент может быть получен как при высоких, так и при низких значениях парциального давления сероводорода. Диоксид углерода, присутствующий в углеводородном газе, не мешает проведению процесса получения реагента и не оказывает отрицательного влияния на его качество, так как в процессе не

участвует. Реакция сероводорода с активными компонентами сырья происходит по типу быстрой реакции нейтрализации, причем образования побочных продуктов не обнаружено.

Компоненты сырья, завозимые на промышленную установку, обладают рядом положительных технических показателей: смешиваются с водой при любых соотношениях, не являются коррозионно-агрессивными, не вспенивают рабочий раствор, что важно при пропуске через него сероводородсодержащих газов, в составе которых находятся тяжелые углеводороды и другие пенообразующие вещества. Биоцид получают в виде водного раствора для потребления на месте или в виде пасты в случае необходимости его транспортирования внешними потребителям.

Технология процесса получения биоцида и применяемое оборудование по существу не отличаются от применяемых при традиционной технологии очистки газа. В зависимости от требуемой степени очистки осуществляется одно- или двухступенчатое контактирование газа с раствором. На **рис. 1** приведена зависимость степени очистки попутного газа от содержания сероводорода на первой ступени процесса получения биоцида, на **рис. 2** показан характер накопления сероводорода в получаемом продукте. Эти результаты получены на промышленной установке, на которой контактирование сырьевого компонента с сероводородсодержащим газом на первой ступени осуществлялось путем его распыления через форсунку. После второй барботажной стадии сероводород в очищенном газе отсутствовал. В разработанном процессе, в отличие от регенерационных процессов очистки газа, получаемый продукт по мере накопления в рабочем растворе постоянно выводится в накопи-

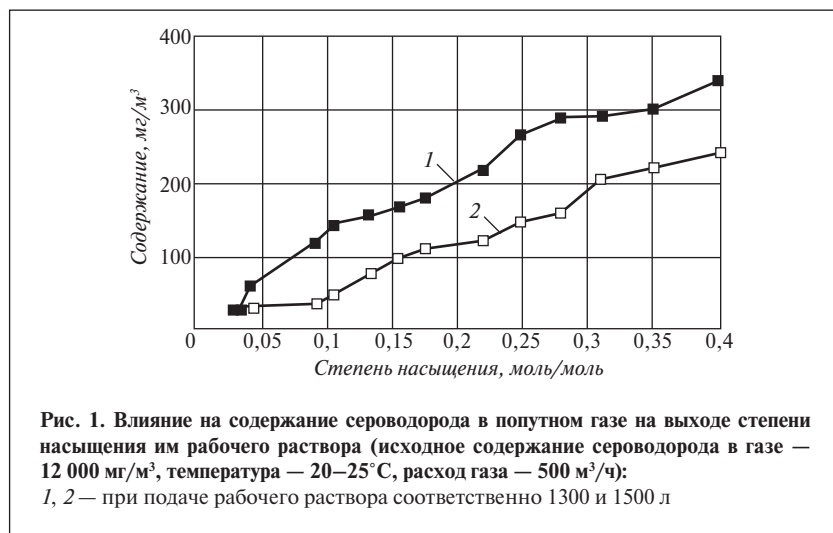


Рис. 1. Влияние на содержание сероводорода в попутном газе на выходе степени насыщения им рабочего раствора (исходное содержание сероводорода в газе — 12 000 мг/м<sup>3</sup>, температура — 20–25°С, расход газа — 500 м<sup>3</sup>/ч):  
1, 2 — при подаче рабочего раствора соответственно 1300 и 1500 л

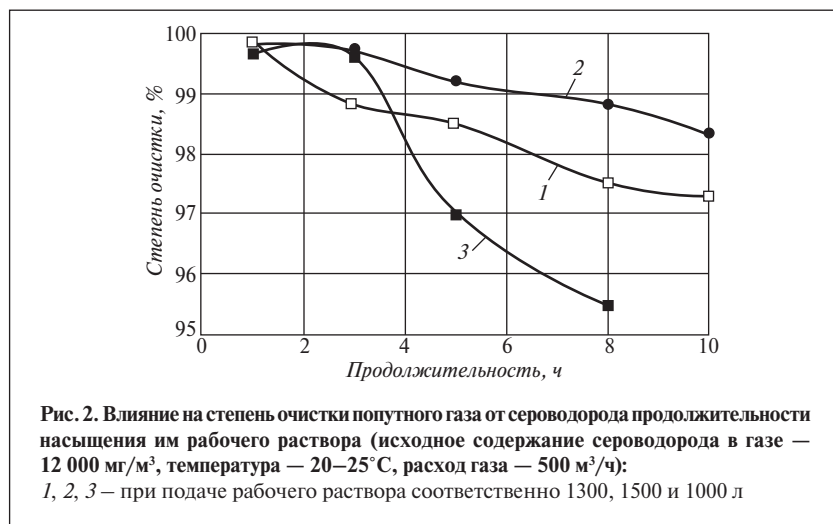


Рис. 2. Влияние на степень очистки попутного газа от сероводорода продолжительности насыщения им рабочего раствора (исходное содержание сероводорода в газе — 12 000 мг/м<sup>3</sup>, температура — 20–25°С, расход газа — 500 м<sup>3</sup>/ч):  
1, 2, 3 — при подаче рабочего раствора соответственно 1300, 1500 и 1000 л

тельную емкость для отгрузки потребителю.

Биоцид «Эдванс» испытан и нашел применение на ряде нефтяных месторождений Башкирии, Оренбургской и Самарской областей. Так, на Илишевском месторождении его получали из сероводорода попутного газа со второй ступени сепарации нефти. Среднесуточный расход газа (плотность — 1,673 кг/м<sup>3</sup>, содержание сероводоро-

да — 0,72% мас.) составил 4800 м<sup>3</sup>. На этом месторождении исследованы условия массообмена и гидродинамические условия процесса получения биоцида. Установлено, что эти условия определяют скорость процесса. Дальнейшее совершенствование производства биоцида будет осуществляться в направлении разработки процессов и аппаратов, интенсифицирующих массообменные явления и оптимизирую-

щих гидродинамический режим процесса.

С точки зрения организации гибкого химического производства интересно отметить возможность производства на установке получения биоцида путем несущественного изменения состава сырьевых компонентов реагентов, представляющих значительный интерес и для других отраслей промышленности. На пилотной установке показано, что путем пропускания сероводорода через водный рабочий раствор модифицированного состава удается получить экстрагенты цветных, редкоземельных и благородных металлов. Эти продукты могут найти применение в качестве флотационного реагента в гидрометаллургической промышленности, в качестве комплексообразователей при очистке сточных вод от соединений тяжелых металлов, а также в других областях.

Таким образом, на примере получения биоцида путем утилизации сероводородсодержащих попутных и природных газов на небольших месторождениях показана возможность и перспективность развития процессов получения продуктов промышленной химии непосредственно на этих месторождениях и на небольших газоперерабатывающих заводах. Дальнейшие исследования в области химии сероорганических соединений послужат научной базой для развития гибкой технологии получения малотоннажных продуктов промышленной химии. Реализация этих процессов видится в создании блочно-комплектных установок в модульном исполнении, в том числе в передвижном варианте.

*The problem of utilizing sour associated gas and natural gas from small fields is examined. Creation of production of commercial chemical products directly in the field, in particular, reagents against sulfate-reducing bacteria using hydrogen sulfide as feedstock, is proposed as one direction for solving this problem. The results of testing "Advance" biocide, whose production technology is based on the reaction of hydrogen sulfide contained in hydrocarbon gas with another feedstock petrochemical component, are reported. According to the results of a wide series of industrial tests, this biocide is suitable for use in the oil and gas sector.*

**Key words:** associated gas, hydrogen sulfide, utilization, chemical absorbents, oil field chemistry, sulfur-containing products, biocide, technology, scheme, plant.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Послание Президента РФ Федеральному Собранию от 26 апреля 2007 года. — Парламентская газета. — 27 апреля 2007 г. — №60.
2. Постановление Правительства РФ от 08.01.2009 №7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках». — Собрание законодательства РФ. — М.: Юридическая литература, 19 января 2009 г., №3. — С. 407.
3. Гончаров И.В., Новикова Н.В., Делгер С.С. — Нефтяное хозяйство. — 2004. — №6. — С. 87–89.
4. Лоренц В.Я., Гриценко А.И., Кубиков В.Б. и др. — Газовая промышленность. — 2003. — №12. — С. 80–85.
5. Переработка природного газа и конденсата. Новые разработки: Сб. науч. тр. — М.: ООО «ВНИИГАЗ», 2008. — 196 с.
6. Андреева Н.Н., Лятев К.Г. — Газовая промышленность. Приложение к журналу. — Спецвыпуск 633/2009. — С. 62–64.
7. Гумеров А.Г., Бажайкин С.Г., Ильясова Е.З. и др. — Нефтяное хозяйство. — 2009. — №10. — С.122–124.
8. Исмагилов Ф.Р., Алиев Р.С., Плечев А.В. и др. — Экология и промышленность России. — 2000. — №3. — С. 37–40.
9. Турукалов М. — Нефтегазовая вертикаль. — 2009. — №11. — С. 56–59.
10. Мухамадиев А.А. — Там же. — №10. — С. 44–47.
11. Кутлунина Н.В., Мингалев Э.П., Филлимонова Л.В. и др. — Нефтяное хозяйство. — 2009. — №6. — С.109–111.
12. Морозов Ю.Д., Молодкин С.В. — ЭКСПОЗИЦИЯ НЕФТЬ И ГАЗ. Апрель 2009. — 2/Н (02). — С. 23–25.
13. Лакатош Г., Беликов О.Е. — Нефтяное хозяйство. — 2000. — №5. — С. 80–81.
14. Гайдукевич В.В., Андрианов В.М., Исмагилов Ф.Р. и др. — Газовая промышленность. — 2005. — №1. — С. 84–85.
15. Шестрикова Р.Е. — Там же. — 2007. — №4. — С. 77–78.

---

### Вниманию специалистов!

**И. М. Колесников**

#### КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

---

**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.**

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

## Сравнение биотоплив с нефтяными топливами по физико-химическим характеристикам

*Рассмотрены физико-химические характеристики жидких биотоплив разных видов (биоспиртов, биодизеля и т.д.) в сравнении с аналогичными характеристиками нефтяных топлив. Показаны преимущества и недостатки биотоплив по этим характеристикам.*

**Ключевые слова:** биотопливо, физико-химические свойства.

**П**роблема использования альтернативных топлив становится все актуальнее в связи с исчерпаемостью запасов минеральных ресурсов: нефти и природного газа. Разведанных запасов нефти и природного газа при современном уровне добычи по пессимистическим прогнозам хватит на 120 лет, по оптимистическим — на 250 [1–3]. В некоторых случаях, например в электро- и теплоэнергетике, можно возвратиться к использованию взамен нефти и природного газа каменного угля, его запасов хватит более чем на 1500 лет [3]. Однако для функционирования огромного парка транспортных средств крайне необходимо изыскать в ближайшем будущем новый способ получения жидких моторных топлив.

Для того чтобы жидкое топливо нового вида получило массовое применение, его физико-химические свойства должны удовлетворять определенным критериям. В Российской Федерации до недавнего времени жидкое моторное топливо из каких-либо других источников, кроме нефти, не производили, поэтому сравнительными критериями для альтернативного топлива являются те, которые установлены для топлив нефтяного происхождения [4–13]. Но в этом случае обнаруживаются два взаимоисключающих условия. С одной стороны, свойства новых

топлив должны быть близки к свойствам традиционных, чтобы не пришлось переделывать или заменять многомиллионный парк двигателей внутреннего сгорания (ДВС), находящийся в эксплуатации. С другой стороны, новое топливо должно превосходить традиционное по некоторым (или даже по всем) показателям. Это ставит разработчиков в довольно узкие рамки: заставляет искать близкую альтернативу имеющимся топливам.

Наиболее вероятными заместителями традиционных жидких топлив являются биоалькоголи (метанол и этанол) и биодизель (жиры растительного или животного происхождения, а также некоторые метиловые эфиры жирных кислот). Приставка «био» свидетельствует либо о биологическом происхождении данных топлив, либо о применении при их производстве биотехнологий. Получаемые продукты могут быть использованы как самостоятельно, так и в качестве добавок к традиционным топливам.

Анализ многочисленных работ в данном направлении [14–27] показал, что на биотоплива возлагаются надежды по обеспечению перед нефтяными топливами ряда преимуществ, а именно превосходных экологических характеристик при их производстве, хранении, транспортировке и применении. Близость

биотоплив по химическому составу к традиционным топливам, в свою очередь, должна сохранить неизменными эксплуатационные характеристики. К тому же производство биотоплив в отличие от традиционных основывается на переработке возобновляемого сырья. В связи с этим чрезвычайно интересно выявить преимущества и недостатки биотоплив и нефтяных топлив при сравнении их физико-химических свойств.

Любой химический продукт или смесь продуктов обладает строго определенным набором физико-химических характеристик, определяющих их свойства и дальнейшее применение. В **таблице** приведены характеристики, наиболее важные для сравнения нефтяных моторных топлив и продуктов, имеющих перспективу использования в качестве жидкого моторного топлива.

Как следует из таблицы, все свойства биотоплив отличаются от таковых для нефтяных топлив. При этом их численные значения в большинстве случаев для биотоплив несколько выше.

**Плотность.** Если значения плотности спиртов и автомобильного бензина довольно близки, то в случае заменителей дизельного топлива (биодизеля) разница может достигать 20%, что приведет к закономерному увеличению массы транспортного средства. Наиболее негативные послед-



Вид топлива	Молекулярная масса, г/моль	Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Содержание				Кислотное число, мг КОН/г	Литературный источник
				воды, мг/кг	соединений серы, мг/кг	смолы, мг/кг	зола, %		
Метанол	32	790	5,45 (15°C)	—	—	Следы	—	Слабая кислота	[29]
Этанол	46	780	10,8 (15°C)	~53000	—	«	—	То же	[29]
АБЛ	~110–120	720–770	Не нормируется	Следы	10	65	Не нормируется	40	[4, 6, 9]
АБЗ	~110–120	720–770	То же	«	10	65	То же	40	[4, 6, 9]
РМ	~883	910	9 (100°C)	—	Следы	—	0,14	34,6	[19, 23–25, 28]
ТГРМ	~961	—	—	—	«	—	0,03	2,6	[23, 30]
МЭРМ	~296	880	~6–8 (20°C)	—	«	—	0,02	0,5	[23]
МЭГК	~352	—	—	—	«	—	0,03	2,8	[23, 30]
ПМ	~275–286	920–930	60,6 (20°C)	—	«	—	—	24,6	[28]
МЭПМ	—	880	—	—	—	—	—	—	[23]
КМ	~932	1090	19,9 (100°C)	—	Следы	—	0,009	1,18	[24]
ХМ	—	920	7,7 (100°C)	—	«	—	0,018	4,25	[24]
ДТЗ	~180–200	840	1,8–5 (20°C)	200	10	34,8	0,01	5,8	[11–13]
ДТЛ	~180–200	860	3–6 (20°C)	200	10	46,5	0,01	5,8	[11–13]

Примечания: 1. Обозначения: АБЛ, АБЗ — автомобильный бензин соответственно летний и зимний; РМ — рапсовое масло; ТГРМ — триглицерид рапсового масла; МЭРМ — метиловые эфиры рапсового масла; МЭГК — метиловый эфир генкозановой кислоты; ПМ — подсолнечное масло; МЭПМ — метиловые эфиры подсолнечного масла; КМ — касторовое масло; ХМ — хлопковое масло; ДТЗ, ДТЛ — дизельное топливо соответственно зимнее и летнее. 2. Приведены характеристики для АБЛ и АБЗ с октановым числом 95 по исследовательскому методу. 3. Для АБЛ, АБЗ, РМ, ТГРМ, МЭРМ, МЭГК, ПМ и КМ приведена средневзвешенная молекулярная масса.

ствия проявятся при эксплуатации легкового транспорта в режиме частых остановок и стартов, характерном для эксплуатации автомобиля в городе.

**Вязкость.** Вязкость автомобильного бензина не нормируется действующими нормативными документами [4, 6, 9], а вязкость дизельного топлива установлена на уровне 2–8 мм<sup>2</sup>/с при 20°C. Вязкость различных биодизелей на 1–2 порядка выше, что затруднит их перекачку по топливной магистрали от бака до двигателя, особенно в условиях холодного климата, так как с понижением температуры она чаще всего увеличивается. Кроме того, струя более вязкого топлива, впрыскиваемая в цилиндр дизельного двигателя, будет разделяться на капли большего размера, что приведет к ухудшению испарения топлива и нарушению нормального процесса его сгорания с ухудшением эксплуатационных и экологических характеристик работы ДВС.

**Содержание воды.** Спирты активно растворяют в себе пары

воды, диоксид углерода и некоторые другие вещества. Содержание в них воды может привести к расслоению системы. Склонность к расслоению усиливается с понижением температуры и увеличением содержания воды. Например, при содержании в топливной смеси от 0,2 до 1% об. воды температура расслаивания повышается от –20 до +10°C, т.е. такая смесь становится непригодной для эксплуатации, так как в холодное время года может произойти образование льда. Спирты способны образовывать с присутствующей в них водой азеотропы (нераздельнокипящие смеси), удаление из которых воды представляет серьезную проблему. При использовании обводненного этанола в условиях пониженных температур окружающей среды необходимо для предотвращения расслоения вводить в него специальные стабилизаторы или создавать дополнительные заградительные барьеры. Жиры и метиловые эфиры жирных кислот являются липофильными

соединениями, поэтому менее склонны к поглощению влаги, как и нефтяное топливо, состоящее в основном из углеводородов.

**Содержание серы.** Данный показатель выгодно отличает биотоплива от традиционных нефтяных топлив. Так, во всех биотопливах содержатся следовые количества серы, в то время как в нефти ее содержание достаточно высоко. Это связано с тем, что растительность практически не усваивает серу из почвы.

**Содержание смолы.** Смола — это смесь высокомолекулярных соединений, образованию которых способствует наличие в молекулах кратных углерод-углеродных связей (>C=C<), способных участвовать в процессе полимеризации. В современных нефтяных топливах, полученных с помощью термического или каталитического крекинга, в обязательном порядке присутствуют непредельные углеводороды. Растительный биодизель практически полностью состоит из эфиров непредельных жирных кислот (о чем свидетель-

ствуется высокое иодное число), что является причиной постепенного осмоления топливной смеси под воздействием условий окружающей среды, причем индуктивный период для биодизеля в разы меньше, чем для обычного дизельного топлива. Низшие спирты не содержат смол, поэтому и не подвержены полимеризации.

Наличие смол в топливе ведет к интенсивному загрязнению топливных магистралей и системы питания ДВС и камер сгорания, ухудшению испарения топлива в процессе образования топливовоздушной смеси и прочим негативным последствиям.

**Содержание золы.** Анализ литературных источников показал, что в общем зольность биодизеля

(0,03 мг/кг) приблизительно в 3 раза выше, чем у нефтепродуктов (0,01 мг/кг). Это связано с поглощением фотосинтезирующими организмами в процессе жизнедеятельности неорганических веществ из окружающей среды. Эти вещества в процессе производства биотоплива способны попадать в получаемое топливо. Повышенная зольность приводит к загрязнению камеры сгорания механическими частицами, вызывающими повышенный износ в системе цилиндр—поршень, являющейся наиболее важным узлом трения любого ДВС и, как следствие, к преждевременному выходу из строя двигателя.

**Кислотное число.** Этот показатель характеризует химические свойства веществ. Все, без ис-

ключения, предлагаемые альтернативные топлива содержат кислоты или сами ими являются, в то время как нефтяные топлива кислот не содержат. Повышенное кислотное число свидетельствует о том, что данный вид топлива будет вызывать усиленную коррозию деталей топливной аппаратуры ДВС (топливного бака, насоса, топливных магистралей, форсунок и т.п.) и их преждевременный износ.

Таким образом, при сравнительном рассмотрении физико-химических свойств биотоплив и традиционных нефтяных топлив выяснено, что некоторые биотоплива имеют преимущества перед нефтяными только по содержанию серы и смол, по остальным же параметрам значительно уступают им.

*The physicochemical properties of liquid biofuels of different types (bioalcohols, biodiesel, etc.) in comparison to the same characteristics of petroleum fuels were examined. The advantages and disadvantages of biofuels with respect to these characteristics were demonstrated.*

**Key words:** *biofuel, physicochemical properties.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sorensen B.* Renewable Energy (Third Edition). — Elsevier Inc., 2004. — 930 p.
2. *Sorensen B.* Renewable Energy Conversion. Transmission and Storage. — Elsevier Inc., 2007. — 330 p.
3. *Бекаев Л.С., Марченко О.В., Пинегин С.П. и др.* Мировая энергетика и переход к устойчивому развитию. — Новосибирск: Наука, 2000. — 300 с.
4. ГОСТ 2084–77. Бензины автомобильные. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1978.
5. ГОСТ 1012–72. Бензины авиационные. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1996.
6. ГОСТ Р 51105–97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. — М.: Изд-во стандартов, 1996.
7. ГОСТ Р 51313–99. Бензины автомобильные. Общие технические требования. — М.: Изд-во стандартов, 1998.
8. ГОСТ 10227–86. Топлива для реактивных двигателей. — М.: Изд-во стандартов, 1985.
9. ГОСТ Р 51866–2002 (ЕН 228:2004). Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 2001.
10. ГОСТ 12308–89. Топлива термостабильные Т-6 и Т-8В для реактивных двигателей. — М.: Изд-во стандартов, 1988.
11. ГОСТ 305–82. Топливо дизельное. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1981.
12. ГОСТ Р 52368–2005 (ЕН 590:2004). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 2004.
13. ГОСТ 1667–68. Топливо моторное для среднеоборотных и малооборотных дизелей. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1967.
14. *Dewulf J., Van Langenhove H., Van De Velde B.* — Environ. Sci. Technol. — 2005. — V. 39. — N10. — P. 3878–3882.
15. *Lave L., MacLean H., Hendrickson C., Lankey R.* — Environ. Sci. Technol. — 2000. — V. 34. — N17. — P. 3598–3605.
16. *Akoh C. C., Chang S. Shu-Wei, Lee G. Guan-Chiun et al.* — J. Agric. Food Chem. — 2007. — V. 55. — N22. — P. 8995–9005.
17. *Meneghetti S. M. P., Meneghetti M. R., Serra T. M. et al.* — Energy & Fuels. — 2007. — V. 21. — N6. — P. 3746–3747.
18. *Ozkan M.* — Energy & Fuels. — 2007. — V. 21. — N6. — P. 3627–3636.
19. *Марченко А.П., Семенов В.Г.* — ХТТМ. — 2001. — №3. — С. 31–33.
20. *Спиркин В.Г., Лыков О.П., Бельдид О.М.* — Там же. — №6. — С. 29–32.
21. *Семенов В.Г.* — Там же. — 2003. — №4. — С. 29–33.
22. *Расказчикова Т.В., Капустин В.М., Карпов С.А.* — Там же. — 2004. — №4. — С. 3–8.
23. *Семенов В.Г., Зипченко А.А.* — Там же. — 2005. — №1. — С. 29–35.
24. *Кулиев Р.Ш., Кулиев Ф.А., Муталибова А.А. и др.* — Там же. — 2006. — №1. — С. 41–44.
25. *Семенов В.Г., Зипченко А.А.* — Там же. — №6. — С. 42–45.
26. *Бугай В.Т., Орешенков А.В., Бурмистров О.А.* — Там же. — 2000. — №1. — С. 44–47.
27. *Семенов В.Г., Семенова Д.У., Слущенко В.П.* — Там же. — 2006. — №2. — С. 46–50.
28. *Тупотилов Н.Н., Остриков В.В., Корнев А.Ю.* — Там же. — №3. — С. 29–31.
29. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 543 с.
30. EN 14214:2003. Автомобильные топлива. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Требования и методы испытаний.

В. Р. Нигматуллин, Э. Г. Теляшев, И. Р. Нигматуллин,  
Е. Е. Довгополь, Р. Г. Нигматуллин

ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан»,  
ВНИИ НП,  
Институт проблем химмотологии и трибологии ХТЦ УАИ

## Получение трансформаторного масла с улучшенными электрическими характеристиками

*Предложена технология получения трансформаторного масла с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе узкой масляной фракции сернистой парафинистой нефти путем селективной очистки N-метилпирролидоном и доочистки адсорбентом при определенных условиях. Полученное масло отличается повышенной стабильностью электрических характеристик.*

**Ключевые слова:** трансформаторное масло, тангенс угла диэлектрических потерь, N-метилпирролидон, адсорбционная очистка.

**Д**ля получения трансформаторного масла, характеризующегося повышенной стабильностью тангенса угла диэлектрических потерь, в нефтяные дистилляты вводят различные присадки. Известно трансформаторное масло, получаемое путем введения в нефтяное базовое масло 0,2–0,5% мас. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионола) [1]. Кроме ионола вводят также хинизарин в количестве 0,01–0,1% мас. [2]. Однако у такого масла при длительном окислении в присутствии электрического поля значительно увеличивается значение тангенса угла диэлектрических потерь, что ухудшает его эксплуатационные характеристики.

Одним из путей улучшения эксплуатационных характеристик является подготовка базового масла перед введением в него присадок.

Известна технология получения трансформаторного масла путем фенольной очистки дистиллята малосернистой парафинистой нефти, депарафинизации полученного рафината и контактной доочистки депарафинированной основы масла с

последующим введением в нее 0,1–0,3% мас. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и 0,002–0,1% мас. 1-(диэтиламинометил)-бензотриазола. Однако получать по такой технологии трансформаторное масло требуемого качества из сернистых парафинистых нефтей не представляется возможным.

Для получения трансформаторного масла с тангенсом угла диэлектрических потерь повышенной стабильности из сернистых парафинистых нефтей нами в результате исследований предложено проводить селективную очистку узкой масляной фракции с температурой начала кипения 360–370°C N-метилпирролидоном при отношении сырье:растворитель, равном 1:3,7 (не менее), депарафинизацию полученного рафината и адсорбционную доочистку депарафинированной основы масла с последующим введением в нее 0,2–0,7% мас. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и 0,003–0,1% мас. 1-(диэтиламинометил)-бензотриазола. Адсорбционную очистку депарафинированного базового масла осуществляли глиной до достижения тангенса

угла диэлектрических потерь при 90°C не более 0,5%.

Отличие разработанной технологии состоит в использовании в качестве основы трансформаторного масла специально подобранной узкой фракции масляного дистиллята, очищенного селективным растворителем — N-метилпирролидоном при повышенной кратности его к сырью и определенных температурах. Присадки в основу трансформаторного масла вводили в определенных экспериментальным путем количествах.

Такая подготовка основы масла позволила повысить ее восприимчивость к присадкам, их антиокислительному действию, что в конечном счете обеспечило стабильность основного показателя качества — тангенса угла диэлектрических потерь. Подготовленная таким образом основа имеет следующие физико-химические характеристики: вязкость при 40°C — 11 мм<sup>2</sup>/с, содержание серы — 0,3% мас., температура застывания — минус 45°C, тангенс угла диэлектрических потерь при 90°C — 0,5%.

Образцы трансформаторного масла, полученные после введе-

Показатели	Опытные образцы масла, полученные из сернистых нефтей с применением очистки			
	фенольной	N-метилпирролидоном		
		1	2	3
	<i>До старения</i>			
Кислотное число, мг КОН/г	0,005	0	0	0
	<i>После старения длительностью 200 ч</i>			
tg при 70°C, %	8,0	0,9	0,5	0,7
Кислотное число, мг КОН/г	0,08	0,04	0,03	0,04
	<i>400 ч</i>			
tg при 70°C, %	9,1	1,7	1,2	1,5
Кислотное число, мг КОН/г	0,15	0,1	0,08	0,09
	<i>600 ч</i>			
tg при 70°C, %	12,6	2,1	1,8	2,0
Кислотное число, мг КОН/г	0,2	0,15	0,13	0,14
	<i>800 ч</i>			
tg при 70°C, %	15,46	3,83	2,6	3,4
Кислотное число, мг КОН/г	0,28	0,25	0,24	0,25
	<i>1000 ч</i>			
tg при 70°C, %	22,8	4,11	3,3	3,8
Кислотное число, мг КОН/г	0,053	0,027	0,011	0,025

ния присадок в его основу, были испытаны по методике, предложенной М. И. Шахновичем (метод ВЭИ). Согласно этой методике, старение масла проводится с применением электрического поля напряженностью 5 кВ/мм при температуре 95°C и свободном доступе воздуха к поверхности масла.

Результаты испытания полученных образцов (см. таблицу) подтверждают, что разработанная технология позволяет улучшить эксплуатационные характеристики трансформаторного масла — повысить стабильность тангенса угла диэлектрических потерь.

*Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.*

*Technology is proposed for production of transformer oil with improved performance characteristics based on a narrow oil cut of medium-sulfur paraffin-base crude by selective treatment with N-methylpyrrolidone and final treatment with an adsorbent in fixed conditions. The oil obtained is distinguished by high stability of the electrical characteristics.*

**Key words:** transformer oil, dielectric loss tangent, N-methylpyrrolidone, adsorption treatment.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Довгопольй Е.Е., Эминов Е.А., Липштейн Р.А. и др. — ХТТМ. — 1972. — №12. — С. 18–22.
2. А.с. 609761 (СССР).

**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.**

А. Дж. Гусейнова, Х. Ю. Исмаилова, Э. А. Касумзаде  
Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева  
НАН Азербайджана

# Достижения в развитии процесса каталитического крекинга в Азербайджане

*Отмечена приоритетная роль в переработке нефти в Азербайджане процесса каталитического крекинга. Рассмотрены достижения ученых страны в развитии этого процесса и дальнейшие направления работ по совершенствованию его технологии.*

**Ключевые слова:** каталитический крекинг, псевдооживленный слой катализатора, мелкодисперсные катализаторы, каталитическое облагораживание, высокооктановый бензин АИ-93.

**В** экономике Азербайджана важная роль принадлежит нефтяной промышленности, которая обеспечивает страну высококачественными топливами, маслами и другими ценными нефтепродуктами, отвечающими современным требованиям. Одним из приоритетных направлений переработки нефти является каталитический крекинг. Технология этого процесса вобрала в себя почти 80-летний опыт его развития в соответствии прежде всего с требованиями рынка и технико-экономическими показателями нефтеперерабатывающих предприятий. К факторам, позволившим процессу каталитического крекинга занять и прочно удерживать ведущее место среди вторичных процессов переработки нефти, можно с уверенностью отнести его многоцелевое назначение, постоянное совершенствование технологии, развитие производства катализаторов.

Процесс каталитического крекинга позволяет получать из тяжелых видов нефтяного сырья как компоненты автомобильного бензина, дизельного топлива, так и реакционноспособные газообразные углеводороды для нефтехимии [1]. Ему принадлежит ведущая роль в улучшении каче-

ства автомобильных бензинов и увеличении их ресурсов.

В зависимости от природы перерабатываемой нефти и конъюнктуры конкретного экономического района необходимо внедрять такие прогрессивные процессы, как каталитический риформинг, гидрокрекинг, гидрирование, гидрообессеривание, депарафинизацию для доведения качества получаемых продуктов до уровня современных требований при углублении переработки нефти. При этом необходимо постепенно отказываться от малоэффективных процессов, например термического крекинга, при котором получается бензин с высоким содержанием непредельных углеводородов и сравнительно низким октановым числом, от многостадийных процессов и использовать высокоэффективные системы и эффективные цеолитсодержащие катализаторы, легко подвергающиеся регенерации.

Достижения в развитии процесса каталитического крекинга в конце XX и начале XXI веков можно обосновать развитием рыночной экономики и улучшением технико-экономических показателей нефтеперерабатывающих предприятий. Для повсеместного использования этого процесса вторичной переработки нефти необхо-

димо постоянно совершенствовать его технологию и катализаторы.

Основными направлениями развития процесса каталитического крекинга являются:

- разработка новых цеолитсодержащих катализаторов;
- гидроочистка сырья;
- регенерация катализатора посредством полного сгорания CO до CO<sub>2</sub> в регенераторе.

Первая промышленная установка каталитического крекинга малой производительности была создана по системе Гудри в США (1936 г.). Эта установка работала со стационарным слоем алюмосиликатного катализатора. С установки Гудри началось развитие процесса каталитического крекинга и в СССР. Далее разрабатывались более прогрессивные системы каталитического крекинга на мелкодисперсных катализаторах. В настоящее время процесс каталитического крекинга во многом изменился с точки зрения как применяемого оборудования, так и технологии. Его быстрое развитие открыло новые возможности для переработки как легких дистиллятов, так и тяжелых вакуумных газойлей, а также нефтяных остатков.

Азербайджанские ученые В. С. Алиев, В. С. Гутыря, Д. А. Гусейнов, М. И. Рустамов, Ф. И. Зейналов и

Таблица 1

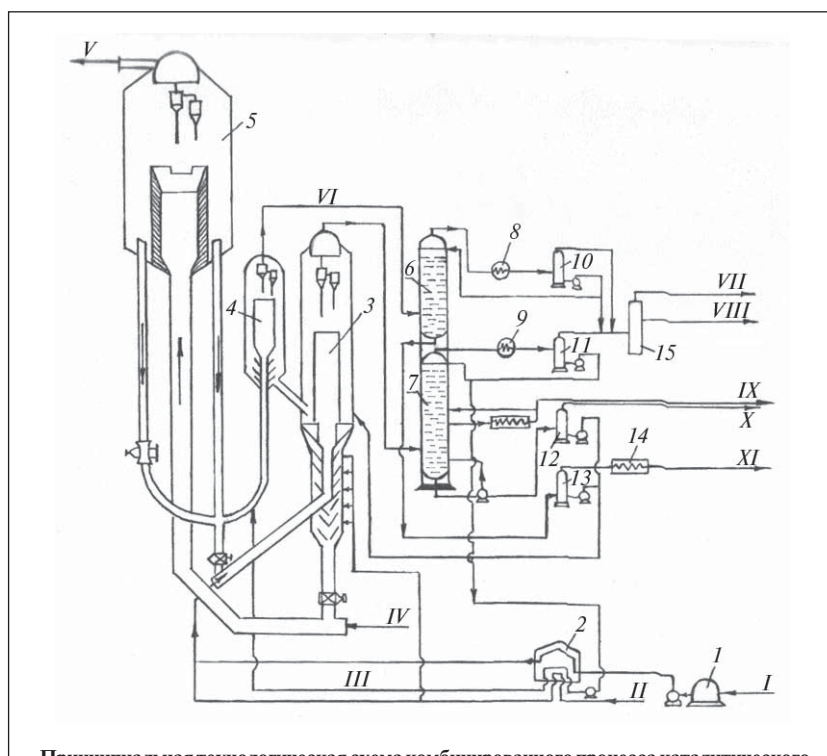
Показатели	Каталитический крекинг вакуумного газойля в системе с восходящим и полусквозным потоком при разных температуре и массовой скорости подачи сырья						
	450°C, 3,5 ч <sup>-1</sup>	480°C		500°C		520°C	
		3 ч <sup>-1</sup>	5 ч <sup>-1</sup>	3 ч <sup>-1</sup>	5 ч <sup>-1</sup>	3,5 ч <sup>-1</sup>	5 ч <sup>-1</sup>
<b>Выход, % мас.</b>							
газа до C <sub>4</sub> (включительно)	10,5	15	12	21,5	16,9	26,7	21,5
фракции, °С							
бензиновой C <sub>5+</sub> -200	30	35	34	31	33	29,9	32,1
250-350	17	20	19	21,3	21,7	22	20,8
остатка > 350	36	24	24,3	19	21,4	14,3	18,5
кокса	5,5	5,4	5	5,8	5,3	5,8	5,5
потери	1	0,6	1	1,4	1,7	1,3	1
<b>Степень превращения, %</b>	64	76	71	81	78,6	85,7	81,5
	<i>Качество бензина</i>						
<b>Фракционный состав, °С</b>							
н.к.	58	58	51	55	55	52	64
10%	78	78	75	83	79	85	85
50%	122	122	123	128	127	132	132
90%	185	185	183	192	191	183	196
к.к.	200	200	200	200	200	200	200
<b>Иодное число, г I<sub>2</sub>/100 г</b>	60,2	63	98,2	89,1	98,9	103,7	127,2
<b>Сульфуремость, %</b>	58	64	68	64	63,2	71	62,1
<b>Октановое число (по моторному методу)</b>	82,6	83,4	82,8	82,9	82,5	83,8	82

др. развили процесс каталитического крекинга в псевдооживленном слое гранулированного мелкодисперсного катализатора, который в дальнейшем был внедрен в промышленность. В этой модели в систему с частицами катализатора добавляется поток газа и пара, который делает этот процесс более эффективным.

Дальнейшие исследования, проведенные М. И. Рустамовым, привели к разработке системы с полусквозным и восходящим потоком катализатора, что позволило повысить селективность процесса, улучшить качество получаемого бензина, создать агрегаты большой производительности и крекировать тяжелое нефтяное сырье.

В табл. 1 приведены данные о каталитическом крекинге вакуумного газойля в системе с восходящим и полусквозным потоком при концентрации катализатора, поддерживаемой на максимально возможном уровне — 230–250 кг/кг [2, 3].

Результаты этих исследований были использованы при разра-



Принципиальная технологическая схема комбинированного процесса каталитического крекинга:

1 — емкость; 2 — печь; 3, 4 — лифт-реакторы; 5 — регенератор; 6, 7 — ректификационные колонны; 8, 9 — теплообменники; 10–13 — газосепараторы; 14, 15 — холодильники; I — вакуумный газойль; II — водяной пар; III — фракция н.к.—270°C; IV — воздух; V — дымовые газы; VI — бензиновая фракция; VII — сухой газ; VIII — бензин АИ-93; IX, X, XI — фракции соответственно 270–420, >420 и 200–270°C

Таблица 2

Показатели	Каталитическое облагораживание смеси бензинов коксования и каталитического крекинга в системе	
	с псевдооживленным слоем (500°С, 1 ч <sup>-1</sup> )	с восходящим и полусквозным потоком (500°С, 14,6 ч <sup>-1</sup> )
<b>Выход, %</b>		
газа до С <sub>4</sub> (включительно)	16,5	10,8
бензина С <sub>5+</sub> -200°С	77,4	84,2
остатка >195°С	3	2,5
кокса	3,1	2,5
<i>Качество бензина</i>		
<b>Фракционный состав, °С</b>		
н.к.	48	43
10%	72	69
50%	115	111
90%	164	167
к.к.	195	195
<b>Групповой углеводородный состав, % мас.</b>		
непредельные	9,42	10,6
ароматические	44,08	41,2
нафтендовые	18,9	14,7
парафиновые	27,6	33,5
<b>Содержание серы, % мас.</b>		
	0,01	0,01
<b>Октановое число</b>		
по моторному методу	83,4	85
по исследовательскому методу	91,5	93

ботке установок каталитического крекинга для нефтеперерабатывающих заводов Азербайджана. Пущены в эксплуатацию установки производительностью 2 млн. т/год на Ново-Бакинском НПЗ (Азербайджан), Бургасском нефтехимическом комбинате (Болгария) и Московском НПЗ (Россия).

Впервые под руководством академиков В. С. Алиева и М. И. Рустамова разработана новая технология получения неэтилированного высокооктанового бензина АИ-93 непосредственно в процессе каталитического крекинга без добавления высокооктановых компонентов извне [4–6]. Разработаны научные основы

данной технологии, которые дали возможность прогнозировать получение бензина АИ-93 в процессе каталитического крекинга на базе имеющего определенный состав бензина каталитического крекинга. Установлены возможность вовлечения в этот процесс как сернистых, так и несернистых вакуумных остатков, а также возможность снижения содержания серы в бензине до 0,1% мас. при проведении каталитического облагораживания на цеолитсодержащем алюмосиликатном катализаторе.

Для реализации указанного процесса в схему существующей установки каталитического кре-

кинга дополнительно включен реактор каталитического облагораживания бензина с узлом ректификации и конденсации (см. рисунок)

С целью расширения ресурсов сырья для получения высокооктанового бензина АИ-93 в процесс каталитического облагораживания вовлечена смесь бензинов каталитического крекинга и коксования. Приведенные в табл. 2 результаты исследований в реакторе как с псевдооживленным слоем, так и с восходящим и полусквозным потоком свидетельствуют о возможности получения неэтилированного высокооктанового бензина при вовлечении в сырье низкооктановых бензинов термической деструкции.

Данный процесс позволил получить бензин с высоким коэффициентом распределения детонационной стойкости: 0,92–0,94. Он внедрен на Бакинском НПЗ им. Г. Алиева.

Результаты исследовательских работ М. И. Рустамова по теории и практическому осуществлению каталитических процессов с мелкодисперсным катализатором легли в основу разработки процессов дегидрирования бутана в бутилены, окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид, прогрессивных технологических систем каталитического крекинга различных видов нефтяного сырья.

Ученые Азербайджана проводят исследования в направлении создания безотходной технологии переработки нефти с получением перспективных топлив и сырья для нефтехимии при наименьшем количестве технологических стадий.

*The priority role of catalytic cracking in oil refining in Azerbaijan is noted. The advances made by the country's scientists in developing this process and further research directions to improve the technology are examined.*

**Key words:** catalytic cracking, fluidized catalyst bed, finely disperse catalysts, catalytic refining, high-octane AI-93 gasoline.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флагман нефтехимической науки. — Баку: Элм, 1999. — С. 250–279.
2. Алиев В.С. Каталитический крекинг в кипящем слое. — Баку: АН АЗССР, 1962. — С. 30.
3. Рустамов М.И. Каталитические процессы получения высокооктановых моторных топлив. — Баку: Элм, 2006. — Т. 1, с. 124; Т. 2, с. 5.
4. Рустамов М.И., Гусейнова А.Дж., Аскер-заде С.М. и др. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 1979. — №12. — С. 52.
5. Рустамов М.И., Алиев В.С., Гусейнова А.Дж. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1978. — №11. — С. 25.
6. Рустамов М.И., Алиев В.С., Гусейнова А.Дж. и др. — ХТТМ. — 1991. — №4. — С. 13.

М. Б. Бергельсон, И. Р. Татур, Б. П. Тонконогов  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

## Трибологические свойства экстрактов селективной очистки масляных дистиллятов

*Приведены результаты исследования трибологических свойств экстрактов — побочных продуктов селективной очистки различных масляных дистиллятов и их влияния на аналогичные свойства смазок, приготовленных на основе этих экстрактов.*

*Благодаря высокому содержанию в экстрактах ароматических полициклических и гетероатомных, а также смолисто-асфальтеновых соединений, которые являются природными противоизносными компонентами, смазочные материалы на их основе не уступают по эксплуатационным свойствам пластичным смазкам на основе классических маселосмесей, при этом их производство экономически более выгодно.*

**Ключевые слова:** экстракты селективной очистки масляных дистиллятов, трибологические свойства, смазки на основе экстрактов.

**П**роцесс селективной очистки масляных дистиллятов широко распространен в России. Под действием растворителей (фенола, N-метилпирролидона, фурфурола) из сырья извлекают нежелательные компоненты — полициклические ароматические, гетероатомные и смолисто-асфальтеновые соединения, получая целевой продукт — рафинат, представляющий собой очищенные масла с улучшенными вязкостно-температурными свойствами и термоокислительной стабильностью, и побочный продукт — экстракт, содержащий названные нежелательные компоненты. Экстракты селективной очистки применяют при производстве дорожных и строительных битумов, в качестве пластификаторов для шин и наполнителей для каучуков, однако объем их использования в промышленности незначителен [1].

В нашей стране имеется избыток неиспользованных экстрактов селективной очистки, так как большая часть нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) включает в свои поточные схемы маслоблок. В связи с этим актуальной задачей является использование

этих экстрактов в качестве базы для производства полужидких пластичных смазок.

Ценность экстрактов состоит в том, что содержащиеся в них полициклические ароматические, гетероатомные и смолисто-асфальтеновые соединения являются природными противоизносными компонентами. В силу полярной активности они адсорбируются на трущихся металлических поверхностях узлов трения, улучшая смазочную способность материалов. Поэтому смазка, основой которой является смесь масла с экстрактом, обладает лучшими трибологическими свойствами, чем смазка, дисперсионной средой которой является лишь масло. Компоненты экстракта значительно влияют на процесс структурообразования, что приводит к уменьшению количества загустителя, вводимого в смазку для получения требуемой консистенции. Однако следует отметить необходимость добавления в подобные смазки определенного количества масла, поскольку добавление к чистому экстракту даже 1% мыльного загустителя приводит к образованию смазки с очень плотной структурой [2, 3].

В России широко используются редуторные смазки типов Осп и СТП-р на основе экстрактов, выпускаемые в НПО «Агринол» (Украина).

Цель данной работы — исследование возможности использования экстрактов в качестве дисперсионной среды полужидких пластичных смазок. Для исследований были взяты экстракты селективной очистки II и III масляных дистиллятов соответственно Новокуйбышевского завода масел и смазок (ЗМС) и Новогорьковского (ЛУКОЙЛ—НОРСИ) НПЗ. Их физико-химические характеристики приведены в **табл. 1**.

Групповой химический состав экстрактов для оценки его влияния на трибологические свойства определяли на жидкостном хроматографе ХЖ-1 (ТУ 38.115.203—81) по методике, разработанной ВНИИ технического углерода.

Как видно из табл. 1, в экстракте селективной очистки III масляного дистиллята Новогорьковского НПЗ содержится больше ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ, в состав которых входят и соединения серы. Углеводородов



Таблица 1

Показатели	Экстракт селективной очистки масляного дистиллята	
	II	III
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	984	964
Вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> /с	13,40	31,12
Показатель преломления при 50°C	1,5458	1,5298
Температура вспышки (в открытом тигле), °C	222	254
Содержание воды, % мас.	Следы	
Групповой химический состав, % мас.		
углеводороды		
нафто-парафиновые	32,5	13,4
ароматические	63,2	75,9
моноциклические	26,9	24,9
бициклические	19,3	25,1
полициклические	17,0	25,9
смолы и асфальтены	4,3	10,7
Трибологические характеристики		
индекс задира, Н	266	274
критическая нагрузка, Н	657	872

Таблица 2

Показатели	Смазка	
	№1	№2
Нагрузка, Н		
критическая	784	1166
сваривания	1235	2068
Диаметр пятна износа (400 Н, 10 с), мм	0,38	0,36

Таблица 3

Показатели	Смазка на основе экстракта селективной очистки III масляного дистиллята	
	Новогорьковского НПЗ	Новокуйбышевского НПЗ
Нагрузка, Н		
критическая	823	696
сваривания	1381	1303
Индекс задира, Н	280	230
Диаметр пятна износа (400 Н, 10 с), мм	0,51	0,34

этой группы в маслах тем больше, чем выше пределы выкипания масел. Следовательно, экстракты селективной очистки остаточных масляных дистиллятов содержат больше природных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, адсорбируясь на поверхности трения, образуют тонкий (1–2 мкм) моно- или бимолекулярный слой мицелл и играют положительную роль природных антиокислителей, противоизносных и противозадирных присадок.

Нафто-парафиновые углеводороды, содержание которых в экстракте селективной очистки II масляного дистиллята в 2,5 раза больше, чем в экстракте селективной очистки III масляного дистиллята, являются неполярными и малополярными соединениями, характеризующимися низкой адсорбционной способностью и низким уровнем смазочных свойств [4].

Трибологические характеристики экстрактов (см. табл. 1), определенные на четырехшари-

ковой машине трения (ЧШМ) в соответствии с ГОСТ 9490, подтвердили способность гетероатомных полициклических соединений снижать износ и задиры. Испытание показало, что экстракт селективной очистки III масляного дистиллята характеризуется более высокими значениями критической нагрузки и индекса задира, так как в нем содержится больше ПАВ.

На основе экстрактов селективной очистки II и III масляных дистиллятов путем их загущения стеаратом лития в концентрации 3% мас. были получены полужидкие смазки соответственно №1 и 2, трибологические характеристики которых, определенные на ЧШМ в соответствии с ГОСТ 9490, приведены в табл. 2. Как видно, смазка №1 уступает по трибологическим характеристикам смазке №2, критическая нагрузка и нагрузка сваривания для которой значительно выше, а диаметр пятна износа меньше.

Содержание природных ПАВ зависит также от природы нефтяного сырья. Полужидкие смазки, полученные на основе экстрактов селективной очистки III масляного дистиллята различных НПЗ показали при испытании на ЧШМ различные результаты (табл. 3), несмотря на то, что они аналогичны по составу.

Исходя из результатов исследований, следует отметить необходимость учета при разработке рецептуры смазки природы экстракта и в зависимости от нее регулировать ее состав.

Таким образом, смазки, дисперсионной средой которых являются экстракты селективной очистки, представляют конкурентоспособную альтернативу смазкам, полученным на основе классических маслосмесей: они не уступают им по эксплуатационным свойствам, а их производство экономически более выгодно.

*The results of a study of the tribological properties of extracts – by-products of selective treatment of different oil distillates – and their effect on the same properties of greases prepared from these extracts are reported. Due to the high content of aromatic polycyclic and heterocyclic compounds, as well as resins and asphaltenes, which are natural antiwear components, the greases made from the extracts have performance properties equal to those of plastic greases made from classic oil mixtures, and their production is economically more advantageous.*

**Key words:** *extracts from selective treatment of oil distillates, tribological properties, greases made from extracts.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сочевко Т.И., Фукс И.Г.* — Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. — 2009. — №1/254. — С. 143–153.
2. *Немец В.Л.* Разработка полужидких литиевых смазок и пути улучшения их триботехнических свойств. — М.: ГАНГ им. И.М. Губкина, 1992. — 141 с.
3. *Киселёва И.А.* Разработка полужидких смазок для железнодорожного транспорта. — М.: ГАНГ им. И.М. Губкина, 1996. — 107 с.
4. *Спиркин В.Г., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н. и др.* Химмотология топлив и смазочных материалов (электронная версия). — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2009. — С. 567–570.

**Вниманию авторов!**

### Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) на русском и английском языках и список ключевых слов.
2. Объем статьи не должен превышать 10 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные подписи.
3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.
4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.
5. Графическая информация представляется в черно-белом 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.

Е. Х. Эль-Моссалами, С. Н. Басахель, А. И. Обаид  
King Abdul Aziz University (Saudi Arabia)

## Эффективность нанесения на поверхность каталитической системы $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ оксида цинка

*Методами дифракционного рентгеновского анализа, адсорбции азота при температуре минус  $196^\circ\text{C}$  и каталитического окисления оксида углерода кислородом при температуре  $150\text{--}250^\circ\text{C}$  исследованы поверхностные и каталитические свойства системы  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  после нанесения на ее поверхность от 3 до 7% оксида цинка и термообработки при  $400$ ,  $600$  и  $800^\circ\text{C}$ .*

*Показано, что прокаливание катализатора при  $400^\circ\text{C}$  ведет к уменьшению удельной площади его поверхности, а при  $600$  и  $800^\circ\text{C}$  — к ее увеличению. Уменьшение удельной площади поверхности сопровождается увеличением размеров кристаллитов  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .*

*Активность прокаленных при  $400^\circ\text{C}$  катализаторов в реакции окисления оксида углерода кислородом, выраженная константой скорости реакции, увеличивается с повышением на их поверхности содержания оксида цинка. После нанесения оксида цинка механизм реакции окисления остается прежним, однако концентрация активных центров в катализаторе изменяется.*

**Ключевые слова:** площадь поверхности, нанесение оксида цинка, размер кристаллитов, окисление оксида углерода.

Оксид никеля, широко применяемый как катализатор реакций окисления—восстановления, принадлежит к полупроводникам  $p$ -типа [1], оксид алюминия, являющийся диэлектриком, приобретает свойства полупроводника  $n$ -типа при температуре около  $700^\circ\text{C}$  [2–4]. Эти оксиды могут изменять некоторые физические свойства (степень дисперсности, гранулометрический состав, кристаллизацию и спекание) друг друга. Термообработка бинарной системы оксидов ведет к взаимодействию ее твердых компонентов [6] с образованием шпинели  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [7]. Однако образование шпинели зависит от способа приготовления системы и условий прокаливания [8–10]. Нанесение на систему  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  другого катиона изменяет ее физические свойства и влияет на взаимодействие ее твердых компонентов. Показано [10, 11], что на структуру и магнитные свойства ионов никеля, нанесенных на оксид алюминия, влияет нанесение

ионов цинка, галлия и германия. Кроме того, введение небольших количеств ионов  $\text{Zn}^{+2}$  или  $\text{Ga}^{+3}$  в алюмокобальтовые катализаторы модифицирует их поверхностные свойства [13, 14].

Цель данной работы — исследование влияния нанесения оксида цинка на взаимодействие твердых компонентов, поверхностные и каталитические свойства системы  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поверхностные свойства — удельную площадь  $S_{\text{ВЕТ}}$  поверхности, общий объем  $V_n$  и средний радиус  $r$  пор определяли по изотермам адсорбции азота при температуре  $-196^\circ\text{C}$ , каталитическую активность — по кинетике окисления оксида углерода кислородом при разных температурах и контактировании с разными катализаторами.

Определенную массу оксида алюминия пропитывали раствором нитрата цинка известной концентрации, после чего полученный материал высушивали при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 18 ч и пропитывали раствором нитрата никеля известной кон-

центрации. Затем материал вновь высушивали при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 18 ч и прокаливали на воздухе при  $400$ ,  $600$  и  $800^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Содержание оксида никеля во всех приготовленных образцах составляло 15% мас., оксида цинка — 3, 5 и 7% мас. Все использованные реагенты были поставлены фирмой «BDH Chemicals».

Рентгеновские дифрактограммы чистых и пропитанных образцов, прокаленных на воздухе при температурах  $400\text{--}800^\circ\text{C}$ , получали на дифрактометре «Phillips» (тип PW 13890). Измерения проводили с использованием медного излучения ( $\lambda = 0,15405\text{ нм}$ ), фильтрованного никелем, при 36 кВт и 10 мА со скоростью сканирования 2 град/20 мин. Поверхностные свойства —  $S_{\text{ВЕТ}}$  чистых и пропитанных образцов определяли по изотермам адсорбции азота при температуре  $-196^\circ\text{C}$  с использованием обычных титраторов. Перед проведением измерений образцы подвергали дегазации при

пониженном ( $1,33322 \cdot 10^{-3}$  Па) давлении и температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Каталитическое окисление оксида углерода кислородом проводили статическим методом с использованием разных катализаторов при температуре  $150\text{--}250^\circ\text{C}$ . Для каждого эксперимента катализатор (200 мг) активировали нагреванием при  $300^\circ\text{C}$  в течение 2 ч при пониженном ( $1,33322 \cdot 10^{-4}$  Па) давлении. Скорость реакции определяли изменением давления реакционной смеси в различные интервалы времени до достижения равновесия. Продукт реакции — диоксид углерода удаляли из реакционной смеси замораживанием жидким азотом. Таким образом, снижение (в %) давления реагирующих газов в определенном интервале времени представляет собой конверсию (в %) в этом интервале времени.

Результаты дифракционного рентгеновского анализа катализаторов до и после нанесения оксида цинка, прокаленных при температурах  $400$ ,  $600$  и  $800^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, показали, что все образцы, прокаленные при  $400$  и  $600^\circ\text{C}$ , состоят из NiO и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . С повышением температуры прокаливания с  $400$  до  $600^\circ\text{C}$  интенсивность характеристических полос NiO и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  увеличивается. Другими словами, повышение температуры прокаливания способствует процессу кристаллизации NiO [15]. Однако повышение температуры прокаливания до  $800^\circ\text{C}$  приводит к появлению на дифрактограмме вместе с полосами NiO и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  характеристических полос шпинели  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Полученные результаты согласуются с данными работ [16, 19–21], в которых показано, что образование  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  происходит при температурах не ниже  $800^\circ\text{C}$ . Присутствие непрореагировавших NiO и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  свидетельствует о медленном протекании реакции взаимодействия оксидов алю-

миния и никеля с образованием  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Таким образом, полная конверсия двух оксидов в шпинель требует термообработки при  $800^\circ\text{C}$  в течение большего времени или при более высокой температуре.

Вычисленные с использованием уравнения Шерера [17] средние размеры кристаллитов образцов, прокаленных при  $400$ ,  $600$  и  $800^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, приведены в **таблице**. Как видно, размеры кристаллитов в чистых и содержащих 3, 5 и 7% мас. оксида цинка образцах, прокаленных при  $400^\circ\text{C}$ , составляют соответственно 3,5, 4, 4,8 и 5 нм, при  $800^\circ\text{C}$  — 12, 10, 9 и 8 нм. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение оксида цинка в систему NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с последующим прокаливанием при  $400^\circ\text{C}$  приводит к увеличению размеров кристаллитов оксида никеля, в то время как прокаливание при  $600$  и  $800^\circ\text{C}$  — к их уменьшению.

Из результатов определения поверхностных свойств образцов по методу адсорбции азота при  $-196^\circ\text{C}$  видно, что удельная площадь поверхности образцов, прокаленных при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, уменьшается с увели-

чением содержания в них оксида цинка. Эти результаты можно объяснить увеличением размеров кристаллитов. Повышение температуры прокаливания с  $400$  до  $800^\circ\text{C}$  ведет к уменьшению удельной площади поверхности, что можно объяснить расширением пор, связанным с увеличением среднего радиуса пор образцов.

Окисление оксида углерода в присутствии катализаторов до и после нанесения оксида цинка исследовали в интервале температур  $150\text{--}250^\circ\text{C}$ . Во всех случаях было обнаружено, что скорость реакции описывается уравнениями первого порядка. На **рис. 1** приведена зависимость изменения давления от времени реакции, проводимой при температуре  $150^\circ\text{C}$  в присутствии катализаторов до и после нанесения оксида цинка, прокаленных при  $400^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Наклон прямых определяет значение константы  $k$  скорости реакции, которая отражает каталитическую активность исследуемых образцов.

**Рис. 2** характеризует эффективность нанесения на поверхность катализатора оксида цинка в различных концентрациях,

Содержание оксида цинка в образце, % мас.	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_n$ , см <sup>3</sup> /г	$r$ , нм	Размер кристаллитов, нм	$E_a$ , кДж/моль
<i>Температура прокаливания 400°C</i>					
0	280	0,224	2,2	3,5	29
3	275	0,222	2,2	4,0	30
5	273	0,224	2,1	4,8	45
7	260	0,215	2,2	5,0	50
<i>600°C</i>					
0	231	0,201	2,2	8,3	67
3	240	0,238	2,2	7,0	54
5	245	0,234	2,3	5,5	45
7	255	0,214	2,3	4,6	40
<i>800°C</i>					
0	150	0,141	2,3	12	126
3	155	0,168	2,2	10	110
5	156	0,184	2,3	9	100
7	160	0,194	2,3	8	85

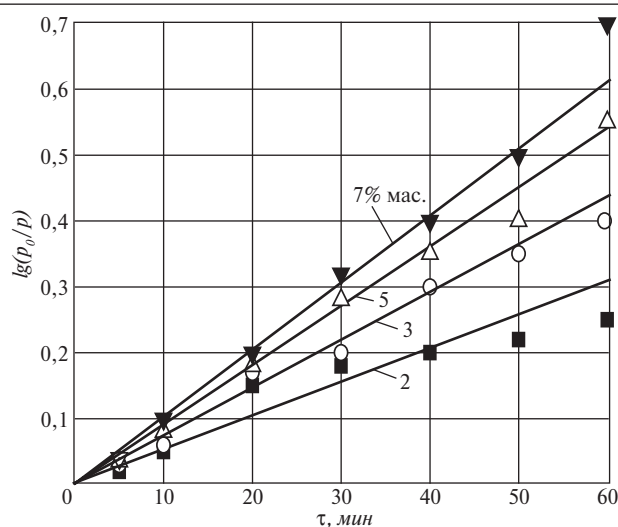


Рис. 1. Зависимость изменения давления  $\lg(p_0/p)$  от времени  $\tau$  реакции в присутствии катализаторов с различным содержанием оксида цинка (см. цифры на кривых)

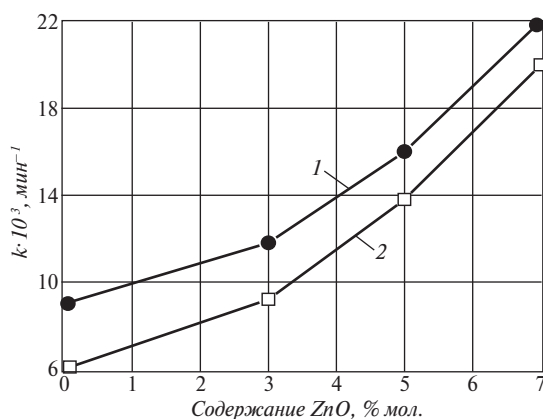


Рис. 2. Зависимость константы  $k$  скорости реакции окисления оксида углерода кислородом при температуре  $150^\circ\text{C}$  от содержания оксида цинка на катализаторе, прокаленном при температуре: 1 —  $400^\circ\text{C}$ ; 2 —  $600^\circ\text{C}$

определенную по константе  $k$  скорости реакции окисления оксида углерода кислородом при температуре  $150^\circ\text{C}$ . Катализаторы предварительно прокаливали при  $400$  и  $600^\circ\text{C}$ . Вычисленные значения  $k$  показывают, что при увеличении содержания оксида цинка с  $0$  до  $7\%$  мас. каталитическая активность образцов удваивается. Такое повышение каталитической активности мож-

но объяснить увеличением степени дисперсности фазы оксида никеля на носителе — оксиде алюминия.

Определение энергии активации  $E_a$  реакции окисления оксида углерода в присутствии исследуемых образцов позволяет выявить влияние оксида цинка на механизм реакции. Энергию активации (см. таблицу) при использовании исследуемых об-

разцов катализаторов определяли из уравнения Аррениуса при известных константах скорости реакции в интервале температур  $150$ – $250^\circ\text{C}$ . Из таблицы видно, что энергия активации в присутствии образцов, прокаленных при температуре  $400^\circ\text{C}$ , увеличивается с повышением содержания в них оксида цинка. Это свидетельствует об изменении концентрации и природы активных центров с введением в систему оксида цинка и последующим ее прокаливанием. Каталитическая реакция протекает на поверхности оксида никеля образцов, прокаленных при температуре  $600^\circ\text{C}$ , или алюмината никеля в случае прокаливания при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Таким образом, введение оксида цинка в систему  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующим прокаливанием при температурах  $400$ – $800^\circ\text{C}$  не изменяет природу активных центров, но ведет к снижению их концентрации.

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

- оксид никеля при прокаливании при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  в течение  $6$  ч взаимодействует с оксидом алюминия с образованием  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ;
- введение в систему  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  оксида цинка в концентрации  $3$ – $7\%$  мас. с последующим прокаливанием в течение  $6$  ч при  $400^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению удельной площади  $S_{\text{ВЕТ}}$  поверхности системы, а при  $600$  и  $800^\circ\text{C}$  — к ее увеличению;
- введение оксида цинка в систему  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечивает увеличение ее каталитической активности после прокаливания при  $400$  и  $600^\circ\text{C}$  в течение  $6$  ч, при этом изменяется концентрация активных центров без изменения механизма реакции окисления.

*The surface and catalytic properties of the NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system after application of 3 to 7% zinc oxide on its surface and heat treatment at 400, 600, and 800°C were investigated by X-ray diffraction analysis, nitrogen adsorption at –196°C, and catalytic oxidation of carbon monoxide by oxygen at 150–250°C. It was shown that calcination of the catalyst at 400°C decreases the specific surface area, while it increases it at 600 and 800°C. The decrease in the specific surface area is accompanied by an increase in the size of the NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallites. The activity of the catalysts calcined at 400°C in oxidation of carbon monoxide by oxygen, manifested by a constant reaction rate, increases with an increase in the zinc oxide content on the surface. After application of the zinc oxide, the mechanism of the oxidation reaction remains as before, but the concentration of active centers in the catalyst changes.*

**Key words:** surface area, application of zinc oxide, crystallite size, oxidation of carbon monoxide.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bielanski A., Dyrek K., Kluz Z. et al. — Bull. Acad. Polym. Sci. — 1964. — V. 12. — P. 657.
2. Hiromiohi A., Yasukagu S., Yukio Y. — J. Catal. — 1967. — V. 9. — P. 146;
3. Rudenko A.P., Ezzo E.M. — Kinet. Catal. — 1970. — V. 11. — P. 1064.
4. Ezzo E.M., Youssef A.M., Nawar M.C. — Fertil. Technol. — 1975. — V. 12. — P. 264.
5. Samaane M., Teichner S.J. — Bull. Soc. Chim. Fr. — 1968. — V. 1927. — P. 1934.
6. Milligan W.O., Merten L. — J. Phys. Chem. — 1946. — V. 50. — P. 465.
7. Fricke R., Weitbecht Z. — Elektrochem. — 1942. — V. 48. — P. 87.
8. Gill E., Holden J.P. — J. Am. Ceram. Soc. — 1963. — V. 46. — P. 12.
9. Cooley R.F., Reed J.S. — Ibid. — 1972. — V. 55. — P. 395.
10. Carter R.E. — Ibid. — 1961. — V. 44. — P. 116.
11. Cimino A., Lo Jacono M., Schiavello M. — J. Phys. Chem. — 1975. — V. 79. — P. 243.
12. Krischner H., Torkar K., Hornisch P. — Monatsh. Chem. — 1968. — V. 99. — P. 1733.
13. Chin R.L., Hercules D.M. — J. Catal. — 1982. — V. 74. — P. 121.
14. Lo Jacono M., Schiavello M. — J. Phys. Chem. — 1975. — V. 79. — P. 243.
15. Erofeev B.V., Kutanov I.P., Ermoleulenko E.N. et al. — Izv. Fiz. Org. Khim. Nauk. — 1978. — N 2. — P. 5.
16. Culliting B.D. Elements of X-ray Diffraction, 3rd ed. — MA: Addison, 1967.
17. Mokhtar M., El-Shobaky H.G., Ahmed A.S. — Colloid. Surf. — 2002. — V. 89.
18. Fricke R., Weitbecht Z. — Elektrochem. — 1942. — V. 48. — P. 87.
19. Cooley R.F., Reed J.S. — J. Am. Ceram. Soc. — 1972. — V. 55. — P. 395.
20. Yoshitomi S., Kokada K., Morita Y. et al. — J. Chem. Soc. Jpn. — V. 66.
21. Deraz N.M. — Colloids and Surfaces. — 2003. — V. 218. — P. 213.

**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.**

**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.**

Д. В. Цыганков, А. М. Мирошников, А. М. Гришаева  
Кузбасский государственный технический университет

## Определение взаимной растворимости в тройной системе прямогонный бензин—оксид пропилена—вода

Определены температуры плавления (кристаллизации), расслоения и кипения смеси оксида пропилена и воды, по которым построена диаграмма состояния смеси. Изучен состав кристаллогидрата оксида пропилена. По результатам исследования взаимной растворимости в тройной системе прямогонный бензин—оксид пропилена—вода построена треугольная диаграмма расслоения системы при 20 °С.

**Ключевые слова:** тройная система прямогонный бензин—оксид пропилена—вода, растворимость в тройной системе, кристаллогидраты оксида пропилена.

**В** связи с запретом использования металлогрических соединений [1] важнейшими октаноповышающими добавками к моторным топливам остаются оксигенаты: этанол, изопропанол, трет-бутанол, изобутанол, эфиры C<sub>5</sub> и др. В числе других оксигенатов рассматривается оксид пропилена (ОП) [2–4]. Предложен механизм действия оксигенатов, в том числе оксида пропилена [5]. Для внедрения оксигенатных композиций с оксидом пропилена необходимо изучение физико-химических и эксплуатационных характеристик композиционных топлив.

Цель данной работы — исследование взаимной растворимости в тройной системе прямогонный бензин—оксид пропилена—вода (ПБ—ОП—вода) с построением диаграммы растворимости. На первом этапе была исследована бинарная смесь ОП—вода. Определены температуры плавления (кристаллизации), кипения (ГОСТ 18995.5–73) и расслоения смеси [6]. Содержание ОП в бинарных и тройных смесях определяли химическим методом по реакции с HCl [7].

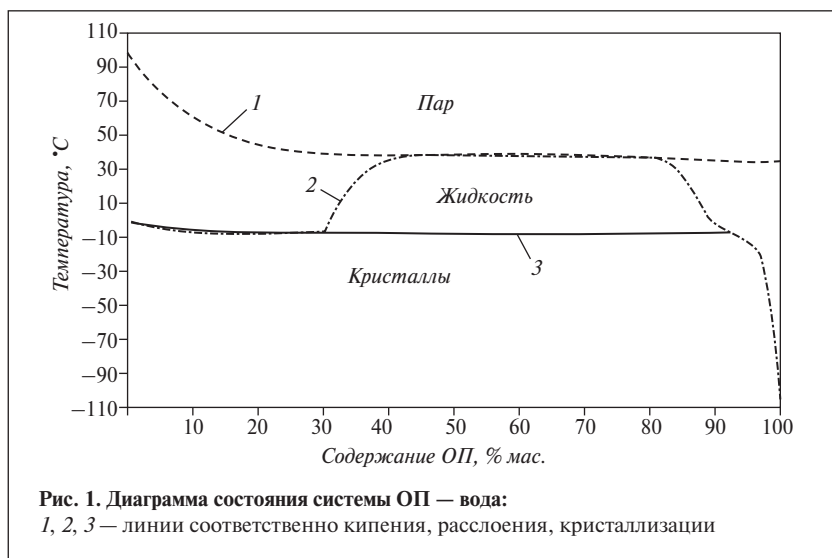
В табл. 1 приведены температуры плавления (кристаллизации), расслоения и кипения смеси ОП—вода. Для лучшего

понимания полученных результатов построена диаграмма состояния системы (рис. 1). Область расслоения этой смеси можно

условно разделить на три части. В первой и третьей частях температуры расслоения и плавления (кристаллизации) совпадают, во

Таблица 1

Состав смеси							Температура, °С		
ОП				вода			расслоения	кристаллизации	кипения
% об.	мл	г	% мас.	% об.	г	% мас.			
0	0,00	0,00	0,00	100	5,00	100,00	0,0	0,0	100,0
5	0,25	0,21	4,19	95	4,75	95,81	–3,5	–3,5	–
10	0,50	0,42	8,44	90	4,50	91,56	–5,0	–5,0	–
15	0,75	0,62	12,78	85	4,25	87,22	–6,5	–6,5	57,0
20	1,00	0,83	17,18	80	4,00	82,82	–6,5	–6,5	–
25	1,25	1,04	21,67	75	3,75	78,33	–6,5	–6,5	45,0
30	1,50	1,25	26,24	70	3,50	73,76	–6,5	–6,5	–
35	1,75	1,45	30,89	65	3,25	69,11	–5,3	–6,5	40,0
40	2,00	1,66	35,62	60	3,00	64,38	25,0	–6,5	–
45	2,25	1,87	40,44	55	2,75	59,56	36,0	–6,5	–
50	2,50	2,08	45,36	50	2,50	54,65	38,0	–6,5	38,0
55	2,75	2,28	50,36	45	2,25	49,64	38,0	–6,5	38,0
60	3,00	2,49	55,46	40	2,00	44,54	38,0	–6,5	38,0
65	3,25	2,70	60,65	35	1,75	39,35	38,0	–6,5	38,0
70	3,50	2,91	65,95	30	1,50	34,05	38,0	–6,5	38,0
75	3,75	3,11	71,35	25	1,25	28,65	38,0	–6,5	38,0
80	4,00	3,32	76,85	20	1,00	23,15	36,0	–6,5	–
85	4,25	3,53	82,47	15	0,75	17,53	25,0	–6,5	–
90	4,50	3,74	88,19	10	0,50	11,81	10,0	–6,5	–
91	4,55	3,78	89,35	9	0,45	10,65	1,0	–7,0	–
92	4,60	3,82	90,52	8	0,40	9,48	–1,0	–7,0	–
93	4,65	3,86	91,69	7	0,35	8,32	–7,0	–7,5	–
94	4,70	3,90	92,86	6	0,30	7,14	–7,5	–7,5	–
95	4,75	3,94	94,04	5	0,25	5,96	–9,5	–9,5	–
96	4,80	3,98	95,22	4	0,20	4,78	–11,5	–11,5	–
97	4,85	4,03	96,41	3	0,15	3,59	–16,5	–16,5	–
98	4,90	4,07	97,60	2	0,10	2,40	–20,0	–20,0	–
100	5,00	4,30	100,00	0	0,00	0,00	–	–104,0	34,5



второй они различаются, однако в этой части с температурой расслоения совпадает температура кипения. Характерно, что в третьей части при содержании ОП выше 95% мас. температура плавления смеси ОП—вода резко снижается.

Из диаграммы состояния видно, что в большом диапазоне содержания ОП при температуре  $-6,5^{\circ}\text{C}$  стабильно выпадает осадок. Этот осадок представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, которое отделяли на фильтре при температуре минус 10 — минус  $21^{\circ}\text{C}$ . Точки плавления (кристаллизации) на диаграмме располагаются параллельно оси абсцисс при температуре минус 6 — минус  $7^{\circ}\text{C}$ . Содержание оксида пропилена в кристаллах определяли химическим методом [6]. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Кристаллы содержат воду от 5 до 20 мол. на 1 мол. ОП и могут быть отнесены к кристаллогидратам. При избытке ОП (90–95%), низкой температуре окружающей среды ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) и интенсивном перемешивании (вибрации) максимальное содержание воды в кристаллогидрате приближается к содержанию, соответствующему формуле  $\text{ОП}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , т.е. ее содержанию в газовом гидрате

пропилена или гидрате тетрагидрофурана [8]. Процесс упорядочения кристаллогидратов идет во времени.

При более мягких условиях охлаждения и кристаллизации число молекул воды уменьшается до 12–6, т.е. приближается к числу ее молекул в гидратах метана, этилена и оксида эти-

лена. Состав газовых гидратов связан с объемом полостей в кристаллах льда. Мобильность состава  $\text{ОП}\cdot\text{H}_2\text{O}$  указывает на протекание гидрофобной гидратации ОП.

В жидком состоянии система ОП—вода расслаивается при содержании ОП в диапазоне от 36 до 91% мас. и температурах в диапазоне от  $-6,5$  до  $+38^{\circ}\text{C}$ . Прочность взаимодействия ОП и воды в растворах оценивали методом высаливания с использованием хлорида натрия и сульфата аммония. В первом случае в углеводородный слой переходит не более половины ОП, во втором — почти весь ОП. Оксид слабо захватывает воду: на 1 молекулу ОП приходится от 0,33 до 0,16 молекулы воды.

Растворимость в тройной системе ОП—ПБ—вода определяли титрованием водой смеси ПБ и ОП. Диаграмму растворимости тройной системы строили с учетом растворимости бинарных

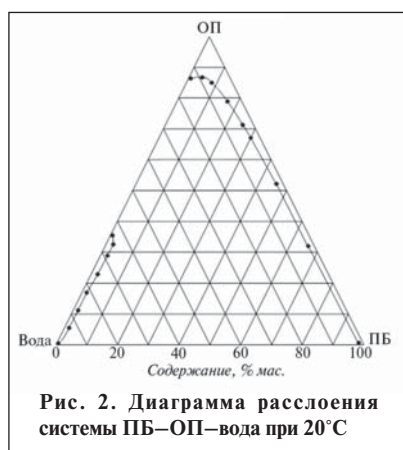
Таблица 2

Состояние смеси	Мольное отношение ОП: вода в кристаллогидрате
<i>Смесь 95% мас. ОП + 5% мас. воды</i>	
Исходное	1:5
Через 1 сут.	1:16,6
Через 2 сут.	1:18
Через 5 сут.	1:20
Через 7 сут.	1:20
<i>Смесь 90% мас. ОП + 10% мас. воды</i>	
Исходное	1:5,4
Через 1 сут.	1:18,2
<i>Смесь 70% мас. ОП + 30% мас. воды</i>	
Исходное	1:5,1
<i>Смесь 50% мас. ОП + 50% мас. воды</i>	
Исходное	1:7,7
После перекристаллизации	1:7
Через 1 сут.	1:13,6
<i>Смесь 30% мас. ОП + 70% мас. воды</i>	
Исходное	1:5,9
После сушки на воздухе	
через 2 ч 40 мин	1:7,9
через 3 ч 40 мин	1:7,3
После вакуумной сушки	
через 2 ч 40 мин	1:6,8
через 3 ч 40 мин	1:8,4



Таблица 3

Концентрация в точке помутнения											
ПБ				ОП				воды			
% об.	мл	г	% мас.	% об.	мл	г	% мас.	% об.	мл	г	% мас.
0,40	0,02	0,01	1,91	0,00	0,00	0,00	0,00	99,60	5,00	0,73	98,09
0,40	0,02	0,01	1,23	9,96	0,50	0,42	35,80	89,64	4,50	0,73	62,97
0,40	0,02	0,01	0,91	19,92	1,00	0,83	52,72	79,68	4,00	0,13	46,37
0,40	0,02	0,01	0,72	29,88	1,50	1,25	62,59	69,72	3,50	0,73	36,70
4,66	0,50	0,36	3,97	88,54	9,50	7,89	87,89	6,80	0,73	0,73	8,14
9,52	1,00	0,71	8,20	85,71	9,00	7,47	86,04	4,76	0,50	0,50	5,76
14,48	1,50	1,07	12,59	82,05	8,50	7,06	83,17	3,48	0,36	0,36	4,24
19,32	2,00	1,42	16,92	77,30	8,00	6,64	78,92	3,38	0,35	0,35	4,16
29,53	3,00	2,14	26,35	68,90	7,00	5,81	71,68	1,58	0,16	0,16	1,97
49,75	5,00	3,56	45,88	49,75	5,00	4,15	53,48	0,50	0,05	0,05	0,64
69,72	7,00	4,98	66,33	29,88	3,00	2,49	33,14	0,40	0,04	0,04	0,53



систем: ОП–вода, ОП–ПБ и ПБ–вода. ОП–ПБ неограниченно смешиваются друг с другом, ПБ и вода практически нерастворимы, а растворимость ОП и воды показана на рис. 1. Результаты взаимной растворимости в тройной системе представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Как видно из рис. 2, две кривые делят площадь диаграммы на три области. Области, находящиеся правее, левее и выше построенных кривых, характери-

зуют существование гомогенной системы, а остальные области — существование гетерогенной системы. Кривые представляют собой порог между существованием гомогенной и гетерогенной систем. Для создания гомогенного топлива необходима область, в которой содержание ПБ наибольшее, содержание ОП небольшое, а содержание воды соответственно минимальное. Во всех случаях ОП способствует удержанию воды в ПБ.

*The melting (crystallization), separation, and boiling points of a mixture of propylene oxide and water were determined and used to plot the phase diagram of the mixture. The composition of propylene oxide crystal hydrate was investigated. The triangular diagram of separation of the system at 20°C was plotted with the results of studying the mutual solubility in the ternary straight-run naphtha — propylene oxide — water system.*

**Key words:** ternary straight-run naphtha — propylene oxide — water system, solubility in ternary system, propylene oxide crystal hydrates.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». — М., 2008.
2. Пат. 4330304 (США).
3. А. с. 44137А (Болгария).
4. Пат. 2349629 (РФ).
5. Мирошников А. М., Цыганков Д. В. — ХТТМ. — 2009. — №3. — С. 28–31.
6. Годнев И. Н., Краснов К. С., Воробьев Н. К. и др. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1982. — 687 с.
7. Окись этилена / Под ред. П. В. Зимакова, О. Н. Дымента. — М.: Химия, 1967. — 320 с.
8. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия. Пер. с англ. / Под ред. Ф. Б. Шермана. — М.: Химия, 1980. — 600 с.

И. К. Шишкова, Д. С. Стратиев, К. Г. Станулов

ЛУКОЙЛ-Нефтохим-Бургас,  
Университет химической технологии и металлургии (Болгария)

# Влияние на состав бензина азотсодержащих соединений в сырье каталитического крекинга

*В качестве сырья каталитического крекинга исследованы гидроочищенный вакуумный газойль прямой перегонки российской экспортной смеси (ГРЭС) и этот же газойль после обработки серной кислотой (ОГРЭС), в результате которой из него были полностью удалены азотсодержащие соединения, при этом его углеводородный состав практически не изменился. Крекинг проводили на лабораторной установке МАТ при различных соотношениях катализатора и сырья, постоянной температуре реактора — 527°C и времени контактирования сырья с катализатором 30 с.*

*Устранение азотсодержащих соединений из ГРЭС привело к увеличению выхода циклических углеводородов бензиновой фракции с более низкой ароматизацией и снижению выхода высокомолекулярных алифатических углеводородов с более низкой олефинизацией. В отсутствие основного азота активность и селективность катализатора по бензину и светлым циклическим нефтепродуктам повысились. Бензин, полученный из ОГРЭС, по сравнению с полученным из ГРЭС содержит больше циклоалканов и меньше алканов и алкенов и имеет более низкие значения октанового числа по исследовательскому и моторному методам.*

**Ключевые слова:** каталитический крекинг, вакуумный газойль, основной азот, бензин, октановое число.

Охрана окружающей среды — один из главных приоритетов современного человечества. Однако развитие экономики неизбежно приводит к увеличению выделения в атмосферу, почву и воду загрязняющих веществ. Во всем мире основными источниками загрязнения воздуха больших городов являются выхлопные газы автомобильного транспорта. Они содержат CO, NO<sub>x</sub> и летучие органические соединения, в значительной степени способствующие увеличению заболеваемости городского населения. Установлена корреляция между выбросами CO, NO<sub>x</sub> и содержанием аренов в бензине [1, 2]. Содержание алкенов в бензине существенно влияет на выброс высокореакционных углеводородов (образование озона) [3]. Сера в бензине не только загрязняет воздух оксидами серы (SO<sub>x</sub>), она является ядом для каталитических конверторов и других средств, удаляющих основную часть загрязнений, выбрасываемых в окружающую среду авто-

мобилями. Вот почему в Европе и Северной Америке утверждены директивы, ограничивающие содержание серы, аренов, алкенов и бензола в современных бензинах [4]. В обозримом будущем ожидается, что остальные регионы мира последуют этому примеру.

Бензин каталитического крекинга типа флюид (ККФ) составляет от 30 до 50% пула НПЗ и вносит в товарный бензин примерно 90% серы и алкенов. Он стоит на втором месте после реформата по внесению аренов в бензиновый пул [5]. Одним из путей уменьшения содержания серы в крекинг-бензине является гидроочистка сырья. Для достижения сверхнизкого уровня содержания серы в бензине необходимо, чтобы ее содержание в сырье было ниже 500 млн<sup>-1</sup>. Такой уровень может быть достигнут путем использования более активных катализаторов и ужесточения режима предварительной обработки сырья для ККФ [6]. Однако это ведет к увеличению не только обесесе-

ривания, но и деазотирования. В литературе имеются ограниченные данные о влиянии повышенного деазотирования сырья на соотношение между карбокатионными реакциями β-разрыва и циклизации и первичным и вторичным переносом водорода при различных уровнях конверсии. Соотношение между этими реакциями определяет распределение углеводородов в бензине каталитического крекинга.

Цель данной работы — исследование влияния удаления из ГРЭС основного азота на углеводородный состав бензина, получаемого крекированием на установке МАТ при различных уровнях конверсии.

Для исследований использовали образцы вакуумных газойлей — ГРЭС и ОГРЭС. ГРЭС — гидроочищенный вакуумный газойль, полученный перегонкой отбензиненной российской экспортной смеси сырых нефтей. ОГРЭС — ГРЭС, обработанный 6%-ной серной кислотой (97% Merck) с целью удаления основ-

Показатели	ГРЭС	ОГРЭС
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	899,7	894,5
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с		
при 37,8°C	49,4	49,1
при 98,9°C	5,7	5,6
Показатель преломления при 20°C	1,5044	1,5001
Содержание, % мас.		
серы	0,44	0,44
азота		
общего	0,090	0,010
основного	0,045	0
Групповой химический состав, % мас.		
алканы + циклоалканы	60,0	59,8
арены		
легкие	19,5	21,2
средние	11,2	11,7
тяжелые	8,3	6,3
смолы	1,0	1,0
Молекулярная масса, г/моль	414	420
Выход легких аренов, ммоль/10 г	4,71	5,05
Фракционный состав (по ASTM D 2887), °C		
н.к.	292	307
10%	368	373
30%	406	410
50%	433	435
70%	462	463
90%	502	502
к.к.	560	555

ного азота способом, описанным в работе [7]. Физико-химические характеристики обоих вакуумных газойлей приведены в **таблице**.

Эти данные показывают, что в результате обработки ГРЭС серной кислотой значительного изменения его углеводородного состава не произошло, а основной азот был полностью удален. Все эксперименты по крекингу проводили с использованием промышленного равновесного катализатора после его обжига в течение 3 ч в проточном воздухе при 540°C. Ниже приведены физико-химические характеристики этого катализатора:

Средний размер частиц, мкм	71
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	920
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,30
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	66

Размер элементарной ячейки, нм	24,39
Содержание	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % мас.	47,2
Na <sub>2</sub> O, % мас.	0,17
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % мас.	1,34
Fe, % мас.	0,68
V, млн <sup>-1</sup>	1074
Ni, млн <sup>-1</sup>	328

Активность и селективность катализатора определяли в соответствии с ASTM D 3907–92.

Для получения кривых выхода как функции конверсии отношение между катализатором и сырьем варьировали от 1:1 до 1:6. Эксперименты проводили при температуре 527°C и времени контактирования катализатора с сырьем 30 с. Конверсию определяли как 100 — (ЛКГ + ТКГ). Легкий и тяжелый каталитические газойли (ЛКГ и ТКГ) составляют доли (% мас.) выхода крекинг-продуктов от сырья с границами выкипания фракций 216°C <ЛКГ <338°C <ТКГ.

Зависимость конверсии от отношения катализатор:сырье приведена на **рис. 1**. Как видно, конверсия ГРЭС после удаления из него основного азота значительно повышается. Разница между конверсиями сырья обоих видов больше при меньших отношениях катализатор:сырье. С увеличением отношения она уменьшается и при отношении, равном 4,7, находится в пределах погрешности измерения конверсий на установке МАТ. Это наблюдение можно объяснить тем, что в отсутствие в сырье основного азота алканы, циклоалканы и моноциклические арены очень легко расщепляются до исчерпания.

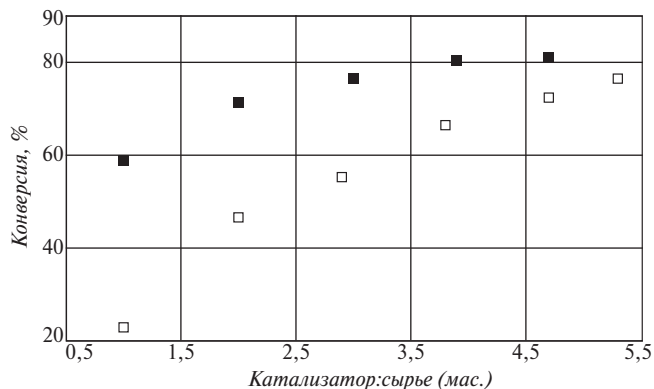
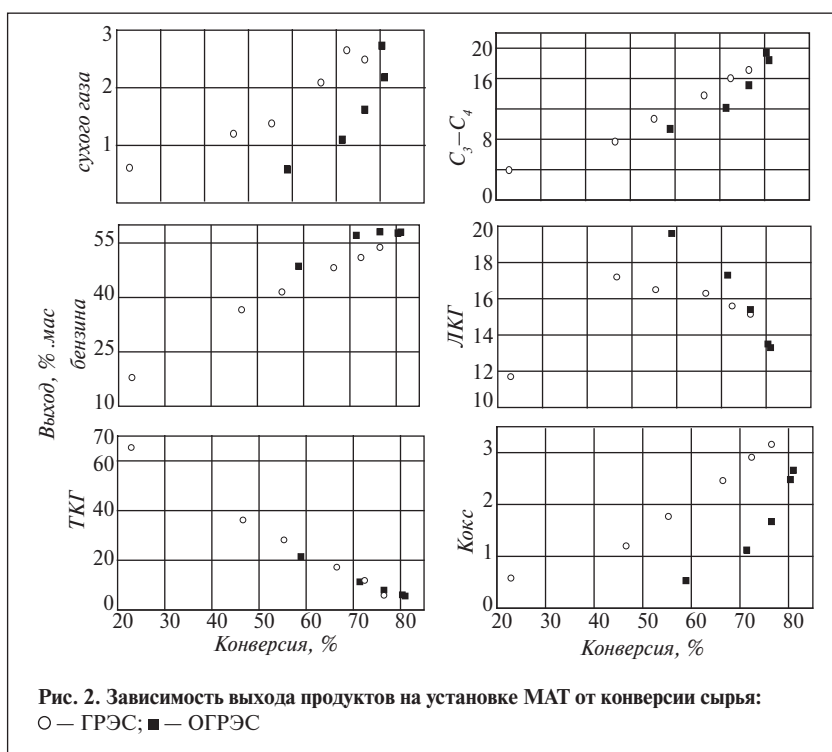


Рис. 1. Зависимость конверсии сырья от отношения катализатор : сырье:  
□ — ГРЭС; ■ — ОГРЭС



После их расщепления оставшиеся в сырье полициклические арены расщепить (их боковые алкильные цепи) очень сложно и конверсия незначительно повышается при увеличении отношения катализатор:сырье. Очевидно, что в процессе крекинга ОГРЭС при отношении катализатор:сырье более 3 конверсия несколько повышается. Это позволяет предположить, что при конверсии в диапазоне 77–81% происходит сверхкрекинг углеводородов бензиновой фракции. ГРЭС содержит основной азот, который препятствует крекингу алканов, циклоалканов и мононуклеарных аренов. Вот почему их расщепление требует большего отношения катализатор:сырье.

Выходы сухого газа, сжиженного нефтяного газа, бензина, ЛКГ, ТКГ и кокса как функции конверсии приведены на **рис. 2**. Как видно, удаление основного азота приводит к повышению селективности катализатора по бензину и ЛКГ за счет снижения селективности катализатора по

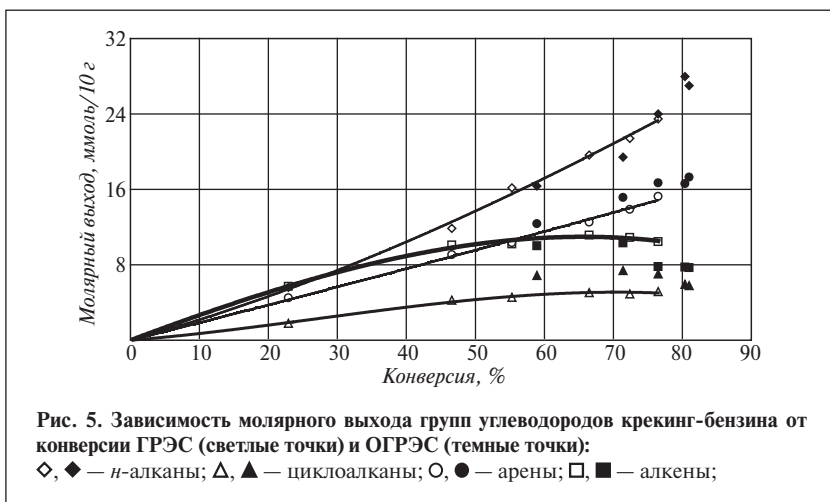
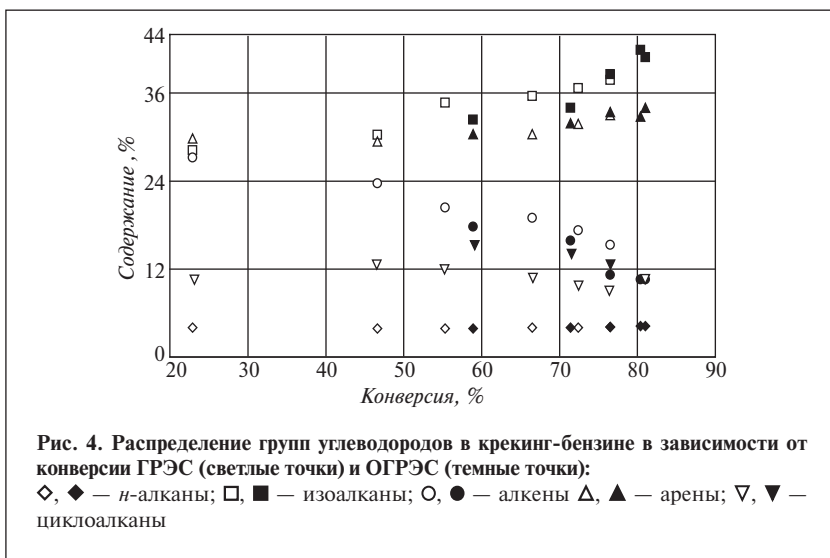
сырому газу, сжиженному нефтяному газу, ТКГ и коксу. Такое изменение селективности катализатора позволяет предположить, что при удалении основного азота из ГРЭС соотношение между реакциями развития цепи (путем переноса водорода между карбокатионами и молекулами углеводородного сырья) и реакциями крекинга β-разрыва возрастает, что приводит к стабилизации алифатических продуктов более высокой молекулярной массы (**рис. 3**).

Данные о выходе бензина как функции конверсии показывают, что при конверсии выше 77% выход бензина из ОГРЭС снижается. Это подтверждает вышеупомянутое предположение, что в диапазоне конверсии 76–81% происходит сверхкрекинг ОГРЭС. По данным **рис. 2** трудно определить степень конверсии ГРЭС, выше которой происходит сверхкрекинг. Однако из предыдущих работ известно, что сверхкрекинг ГРЭС может наблюдаться при конверсии выше 78% [8]. Это значение конверсии сверхкрекинга для обоих видов сырья согласуется с содержанием предельных углеводородов и моноциклических аренов в обоих видах сырья. Известно, что уровень этих углеводородов в сырье определяет конверсию в точке сверхкрекинга [9].

Данные о составе бензина, полученного при разной степени конверсии ГРЭС и ОГРЭС, приведены на **рис. 4**. Они свидетельствуют о том, что при удалении основного азота из ГРЭС состав бензиновой фракции изменяется. Содержание аренов и циклоалканов увеличивается за счет алканов и алкенов. Содержание *n*-алканов не изменяется. Это является индикатором того, что основной азот не влияет на изомеризирующую функцию катализатора.

На **рис. 5** приведены интерполированные молярные выходы





бензиновых фракций ГРЭС и ОГРЭС как функции конверсии. Из этих данных следует, что устранение основного азота из ГРЭС приводит к увеличению выхода аренов и циклоалканов и уменьшению выхода алканов и алкенов. Можно сделать вывод о том, что повышенная селективность по бензину при отсутствии основного азота является результатом повышенной скорости циклизации углеводородов бензиновой фракции.

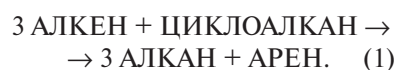
Из сравнения выхода циклических углеводородов как функции конверсии обоих видов сырья (рис. 6) следует, что их выход из ГРЭС всегда увеличивается в исследуемом диапазоне конверсии, а из ОГРЭС сначала увеличива-

ется с повышением конверсии до 77%, а затем уменьшается.

Это свидетельствует о снижении в зоне сверхкрекинга скорости циклизации за счет увеличения скорости каталитических реакций β-разрыва. Этим можно

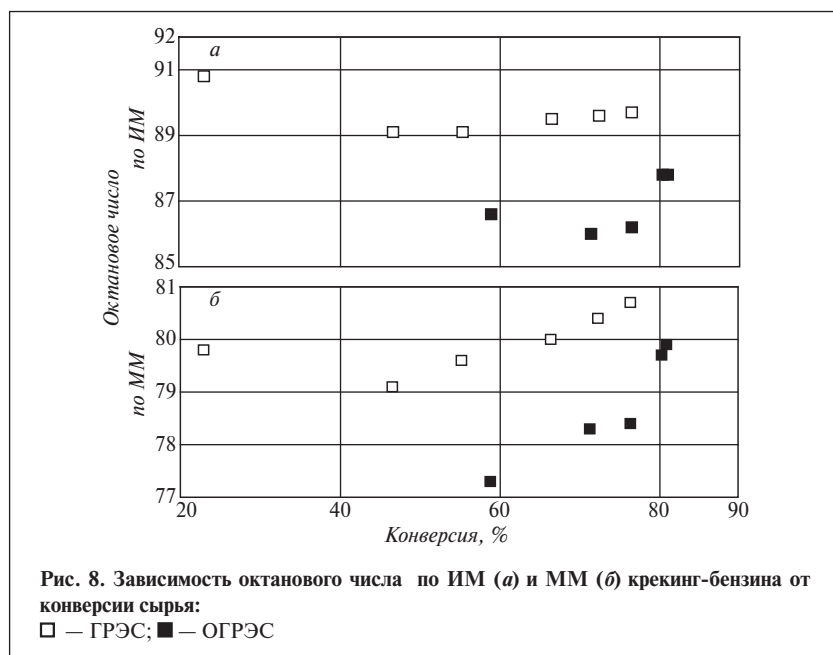
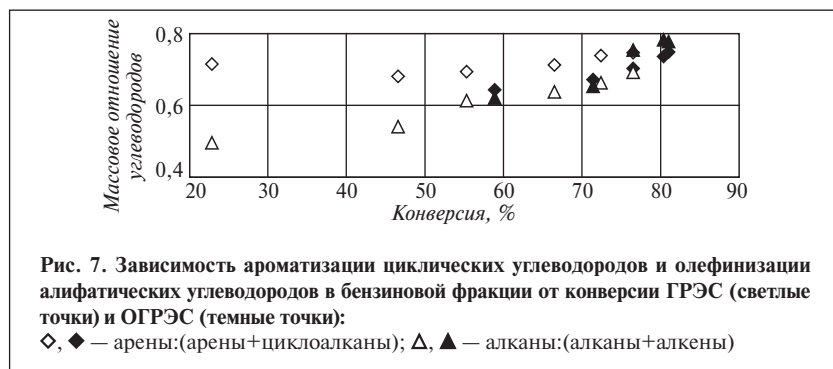
объяснить причину приближения при конверсии выше 77% каталитической селективности к селективности, наблюдаемой в процессе крекинга ГРЭС (см. рис. 2). Следовательно, при устранении основного азота из ГРЭС соотношение между реакциями циклизации и β-разрыва увеличивается, чем соотношение, соответствующее сверхкрекингу. Это ведет к более высокой селективности катализатора по бензину и большему содержанию в нем циклических углеводородов. Когда конверсия достигает точки сверхкрекинга, соотношение между реакциями циклизации и β-разрыва уменьшается и селективность катализатора приближается к селективности, наблюдаемой в процессе крекинга ГРЭС.

Вторичные реакции переноса водорода очень часто соответствуют уравнению:



С увеличением переноса водорода ожидается значительное увеличение отношения алканы:(алканы + алкены), поскольку три молекулы алкена исчезают, а три молекулы алкана образуются. Кроме того, ожидается меньший рост отношения арены:(арены + циклоалканы). Однако из данных рис. 7 видно, что в результате удаления основного азота из ГРЭС отношение арены:(арены + циклоал-





каны) уменьшается, а отношение алканы:(алканы + алкены) увеличивается. Это не соответствует уравнению (1) и означает увеличение содержания алканов в алифатических углеводородах в отсутствие основного азота в результате увеличения соотношения между реакциями развития цепи и крекинга β-разрыва, что, как отмечалось ранее, и приводит к образованию в бензиновых фрак-

циях алифатических углеводородов более высокой молекулярной массы.

На рис. 8, а приведена зависимость октанового числа по исследовательскому методу (ОЧ по ИМ) бензина от конверсии сырья обоих видов. Как видно, удаление основного азота из ГРЭС привело к получению бензина с более низким ОЧ (по ИМ), что можно объяснить более высокой моле-

кулярной массой этого бензина. С увеличением конверсии ОЧ (по ИМ) бензина, полученного из сырья обоих видов, становится выше, что соответствует уменьшению молекулярной массы бензина. То же наблюдается с зависимостью от конверсии октанового числа по моторному методу (ОЧ по ММ) для бензина, полученного из сырья обоих видов (см. рис. 8, б).

Из приведенных в статье данных следует, что удаление основного азота из вакуумного газойля приводит к повышению селективности катализатора по сухому газу, сжиженному нефтяному газу, ТКГ и коксу. Такое изменение избирательности является результатом увеличения соотношения между реакциями циклизации и развития цепи путем первичного переноса водорода и реакциями крекинга β-разрыва. Это ведет к получению крекинг-бензина, содержащего больше циклических углеводородов с меньшим отношением арены:(арены + циклоалканы). Когда конверсия, соответствующая сверхкрекингу, будет достигнута, соотношение между реакциями циклизации и β-разрыва станет меньше, а селективность катализатора по бензину, ЛКГ, ТКГ и сжиженному нефтяному газу — равной селективности в процессе крекинга сырья, содержащего основной азот. Удаление основного азота из сырья ККФ приводит к уменьшению ОЧ бензина по ИМ и ММ приблизительно на 2 ед. из-за более высокой молекулярной массы производимого бензина.

*Hydrotreated vacuum gasoil from straight-run distillation of a Russian export mixture (GRES) and the same gasoil after treatment with sulfuric acid (OGRES) so that nitrogen-containing compounds were totally removed and the hydrocarbon composition was almost unchanged were investigated as catalytic feedstock. Cracking was conducted on a MAT laboratory setup with different catalyst and feedstock ratios, constant reactor temperature of 527°C, and feedstock contact time with catalyst of 30 sec. Elimination of nitrogen-containing compounds from GRES increased the yield of cyclic hydrocarbons in the naphtha cut with lower aromatization and decreased the yield of macromolecular aliphatic hydrocarbons with lower olefination. In the absence of basic nitrogen, the activity and selectivity of the catalyst for the naphtha and light cyclic petroleum products increased. The naphtha obtained from OGRES, in comparison to the naphtha obtained from GRES, contains more cycloalkanes and less alkanes and alkenes and has lower research and motor octane numbers.*

**Key words:** catalytic cracking, vacuum gasoil, basic nitrogen, naphtha, octant number.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proposed World Wide Fuel Charter. American, European, and Japanese Automobile Manufacturers Associations, June 1998.
2. *Rutherford F.M., Schmidt E. Von.* — Processing Strategies for FCC Gasoline to Meet the EU Fuels Specifications, Grace Davison FCC Technology Conference 1998, Lisbon, Portugal, September 1–4, 1998.
3. The Challenge of Reformulated Gasoline: An Update on the Clean Air Act and the Refining Industry, UOP, Des Plaines, IL, 1994.
4. *Baade B., Morris P., Desmond B. et al.* — Hydrocarbon Engineering. — 2002. — V. 7. — N 11. — P. 37.
5. *Petrov St., Stratiev D., Stratiev G. et al.* — Oxidation Communication. — 2005. — V. 28. — N 1. — P. 47.
6. *Andonov G., Stratiev D., Minkov D. et al.* — Oil&Gas Journal. — 2003. — N. 24. — P. 64.
6. *Stratiev D., Minkov D., Haas A.* — Erdol–Erdgas–Kohle. — 1997. — V. 113. — N. 10. — P. 436.
7. *Stratiev D., Minkov D.* — Oil Gas European Magazine. — 2000. — N 1. — P. 27.
8. *Fisher I. P.* — Appl. Catal. — V. 65. — P. 189.

---

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

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

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

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

---

**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.**

А. И. Бабаев, А. З. Таиров, З. А. Мамедов, А. М. Гусейнова, А. Г. Ахмедов

Завод «Этилен-Полиэтилен» Госконцерн «Азербайджан» (г. Сумгаит),  
Институт химических проблем НАН Азербайджана (г. Баку)

## Разработка математической модели и оптимизация процесса получения белых масел

*Разработана математическая модель процесса олигомеризации пропан-пропиленовой фракции с учетом дезактивации катализатора. Определены оптимальные режимные параметры процесса, позволяющие получать компоненты различных марок масел. Составлена кинетическая модель гидрирования олигомеров с целью получения белых масел.*

**Ключевые слова:** олигомеризация, белые масла, математическая модель, дезактивация катализатора.

**В** последние годы значительно возросли объемы производства и применения синтетических масел, отличающихся от минеральных масел более стабильным качеством. Существующая сложная технология получения ряда минеральных масел, таких как гидравлические, компрессорные, кабельные, белые медицинские и др., не способна обеспечить потребность в них. Поэтому возникает необходимость перехода от минеральных масел к синтетическим. В качестве сырья для получения синтетических масел стабильного состава и свойств может быть использована пропан-пропиленовая фракция (ППФ) каталитического крекинга, которая на многих нефтеперерабатывающих заводах сжигается в топках и факелах.

При олигомеризации ППФ в зависимости от условий проведения процесса средняя молекулярная масса олигомера увеличивается от 200 до 850 г/моль. Это позволяет использовать разные фракции олигомеров пропилена для получения белых масел разных марок.

С учетом изложенного нами при разработке математической модели процесса олигомеризации ППФ были рассмотрены

скорости изменения массовых долей  $g_1, g_2, g_3, g_4$  четырех фракций: соответственно н.к–300, 300–340, 340–420 и >420°С. Кроме того, при экспериментальном исследовании этого процесса было обнаружено увеличение в составе олигомеризата с повышением температуры процесса количества смолистых веществ, что приводит к дезактивации каталитического комплекса — хлорида алюминия, растворенного в гексане [1], и, как следствие, к снижению конверсии пропилена.

Учет функции дезактивации привел к следующему виду математической модели:

$$\left. \begin{aligned} dx/d\tau &= (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)(1-x)C_k / M \\ dg_i/d\tau &= k_i g_{пл}^0 (1-x)C_k / M \quad (i=1-4) \\ dV/d\tau &= -\left( V_{пн} + V_{пл} \frac{\rho_{пл}}{\rho_{ол}} - 1 \right) dx/d\tau \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} k_i &= k_{0i} e^{-E_i/RT} \\ C_k &= C_k^0 \exp[-k_{од} \tau - \exp(-E_d/RT)]; \\ M &= 1 + k_5(1-x)C_{пл} + k_6 C_{пн}; \end{aligned}$$

здесь  $x$  — конверсия пропилена;  $\tau$  — время протекания процесса олигомеризации, мин;  $T$  — температура процесса, К;  $k_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) — константа скорости образования  $i$ -й фракции;  $C_k^0$  — исходная концентрация катализатора, мол.  $AlCl_3$ /мол.  $C_3H_6$ ;  $g_i$  — массовая доля  $i$ -й фракции;  $g_{пл}^0$  — исходное количество пропилена, кг;  $dV/d\tau$  — скорость изменения объема ППФ при олигомеризации, л/мин;  $V_{пн}, V_{пл}$  — исходный объем соответственно пропана и пропилена, л;  $\rho_{пл}, \rho_{ол}$  — плотность соответственно пропилена и олигомера, кг/л;  $k_{0i}$  — предэкспонента уравнения Аррениуса;  $E_i$  — энергия активации, Дж/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $k_{од}, E_d$  — параметры Аррениуса для функции дезактивации катализатора;  $k_5, k_6$  — константы скорости соответственно гибели цепи и передачи цепи молекуле растворителя, л/моль;  $C_{пл}, C_{пн}$  — концентрация в ППФ соответственно пропилена и пропана, моль/л.



Таблица 1

$k_i$	$\ln k_0$	$E$ , кДж/моль
$k_1$	14,482	24,02
$k_2$	2,144	10,5
$k_3$	13,405	20,13
$k_4$	5,464	-27,36
$k_5$	8,13	-32,84
$k_6$	10,128	-38,53
$k_{от}$	27,89	71,34

Для определения параметров математической модели (1) был применен метод Мак-Кормика [2].

Установлена адекватность математической модели (1) экспериментальным данным, средняя относительная погрешность расчета составляет не более 4,3%.

В табл. 1 приведены параметры модели (1) для расчета  $k_i$ .

На основе разработанной модели (1) нами решена задача оптимизации процесса олигомеризации ППФ при отношении пропан:пропилен в сырье, равном 50:50 и 30:70. За критерий оптимальности была принята конверсия пропилена при следующих ограничениях на технологические параметры:  $20 \leq t \leq 120^\circ\text{C}$ ;  $\Delta t = 10^\circ$ ;  $0,001 \leq C_k^0 \leq 0,004$ ,  $\Delta C_k = 0,001$  мол.  $\text{AlCl}_3/\text{мол. C}_3\text{H}_6$ ;  $0 < \tau \leq 90$  мин,  $\Delta \tau = 10$  мин.

Допустимыми считали решения, при которых конверсия пропилена была не менее 99%. При этом условии концентрация пропилена на выходе из реактора составит не более 1%, что исключит необходимость выделения пропилена и возврата его в систему, а также даст возможность получить практически чистый пропан для дальнейшего использования в процессе полимеризации этилена под высоким давлением.

В результате оптимизации из множества решений были выбраны значения температуры процесса и времени контакта (табл. 2), удовлетворяющие ограничению ( $\geq 99\%$ ) на конверсию пропилена. Как видно из табл. 2, при начальной концентрации катализатора  $C_k^0 = 0,001$  мол.  $\text{AlCl}_3/\text{мол. C}_3\text{H}_6$

для любого состава сырья — ППФ и любых температур оптимального решения не существует.

При концентрации катализатора  $C_k^0 = 0,002$  и отношении пропан:пропилен в сырье, равном 50:50, оптимальное решение тоже отсутствует, а при отношении 30:70 существует только при температуре не выше  $90^\circ\text{C}$ . При температуре процесса выше  $90^\circ\text{C}$  оптимальное решение существует только для  $C_k^0 = 0,004$  и отношения пропан:пропилен, равного 50:50, при  $t = 100^\circ\text{C}$  и  $\tau = 30$  мин. Во всех остальных случаях оптимальные решения отсутствуют.

Таким образом, в результате оптимизации стало возможным сразу определить из табл. 2 в зависимости от потребности в масле нужной марки оптимальные значения режимных параметров процесса, соответствующие заданной концентрации катализатора.

Так как в результате олигомеризации ППФ получаются только полупродукты синтетических масел, для предотвращения автоокисления олигомеров необходимо их дальнейшее гидрирование. Скорость гидрирования олигомеров ППФ зависит не только от условий проведения процесса, но и от молекулярно-массового распределения исходных олигомеров. В зависимости от структуры моле-

кулы процесс протекает с разной скоростью. Поэтому скорость гидрирования определяется средней скоростью присоединения водорода по всем двойным связям.

Для изучения кинетики гидрирования олигомеров ППФ в качестве определяющего показателя было взято иодное число, характеризующее количество присоединенного иода в г на 100 г олигомера. Гидрирование проводили в реакторе с неподвижным слоем платиносодержащего катализатора АП-64. Процесс исследовали при варьировании температуры  $t$  от 120 до  $320^\circ\text{C}$ , давления  $p_{\text{H}_2}$  водорода от 0,5 до 6 МПа и расхода  $v$  олигомера от 0,2 до 1 л/ч.

Согласно данным [3], с увеличением давления в системе скорость гидрирования всех типов С=C-связей повышается. При малом давлении и высокой температуре усиливаются побочные реакции деструкции и изомеризации. Нами установлено, что реакция гидрирования с повышением температуры и давления ускоряется по всем типам двойных связей.

Учитывая это, можно предположить, что гидрирование протекает по бимолекулярной реакции типа  $A + B \rightarrow R$ . При этом адсорбированная на активном

Таблица 2

Температура $t$ , $^\circ\text{C}$	Оптимальное время $\tau$ (мин) контакта при $C_k^0$							
	0,001 и состав сырь		0,002 и состав сырь		0,003 и состав сырь		0,004 и состав сырь	
	30:70	50:50	30:70	50:50	30:70	50:50	30:70	50:50
20	—	—	90	—	60	—	50	90
30	—	—	80	—	55	—	40	80
40	—	—	70	—	50	90	35	70
50	—	—	60	—	40	80	30	60
60	—	—	50	—	30	70	25	50
70	—	—	40	—	25	60	20	40
80	—	—	30	—	20	50	15	30
90	—	—	30	—	20	—	10	30
100	—	—	—	—	—	—	—	30
110	—	—	—	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерки означают отсутствие оптимального решения.

Таблица 3

$p_{H_2}$ , МПа	$t$ , °С	$v$ , л/ч	$I^3$	$I^p$	Погрешность расчета, %
0,5	120	1,0	75	77,3	-3,0
0,5	120	0,6	74	74,5	-0,7
0,5	120	0,4	72	71,3	1,0
0,5	120	0,2	65	63,7	2,0
0,5	220	1,0	55	54,7	0,5
0,5	220	0,6	44	47,0	-5,7
0,5	220	0,4	40	41,8	-4,6
0,5	220	0,2	35	36,8	-5,2
0,5	320	1,0	44	43,6	0,9
0,5	320	0,6	39	39,4	-0,3
0,5	320	0,4	38	38,8	-2,1
0,5	320	0,2	38	38,0	0,0
1,5	120	1,0	74	76,7	-3,7
1,5	120	0,6	72	73,6	-2,2
1,5	120	0,4	70	70,1	-0,1
1,5	120	0,2	60	61,8	-2,9
1,5	220	1,0	52	52,2	-0,4
1,5	220	0,6	42	43,7	-4,0
1,5	220	0,4	37	37,9	-2,5
1,5	220	0,2	30	31,9	-6,4
1,5	320	1,0	42	40,6	3,2
1,5	320	0,6	35	34,8	0,6
1,5	320	0,4	34	33,8	0,6
1,5	320	0,2	34	33,7	0,9
2,5	120	1,0	73	76,2	-4,4
2,5	120	0,6	70	72,8	-4,0
2,5	120	0,4	65	69,0	-6,1
2,5	120	0,2	59	59,9	-1,5
2,5	220	1,0	47	49,9	-6,1
2,5	220	0,6	42	40,6	2,1
2,5	220	0,4	35	34,3	2,0
2,5	220	0,2	26	27,3	-5,0
2,5	320	1,0	38	38,1	-0,3
2,5	320	0,6	28	30,6	-9,0
2,5	320	0,4	27	28,6	-6,0
2,5	320	0,2	27	28,6	-6,0
4,5	120	1,0	72	75,1	-4,1
4,5	120	0,6	71	71,2	-0,3

центре катализатора молекула А олигомера реагирует с молекулой В водорода, растворенного в олигомере. Если принять, что растворенный водород в олигомере также адсорбируется, а продукты гидрирования практически не адсорбируются, то выражение для скорости гидрирования олигомеров ППФ можно записать в виде

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{k_7 C_A C_B}{1 + k_8 C_A + k_9 C_B}, \quad (2)$$

где  $k_7-k_9$  — кинетические параметры;  $C_A$  — концентрация олигомеров ППФ;  $C_B$  — концентрация водорода, растворенного в олигомере.

Текущее значение концентрации олигомеров ППФ прямо пропорционально общему числу олефинов, т.е. связано со значением иодного числа  $I$  соотношением

$$C_A = \frac{\rho I}{M I_0}, \quad (3)$$

где  $\rho$ ,  $M$  — соответственно плотность и средняя молекулярная масса смеси олигомеров ППФ;  $I$ ,  $I_0$  — иодное число соответственно текущее и исходной смеси олигомеров ( $I_0 = 82 \text{ г } I_2 / 100 \text{ г}$ ).

Приняв, что плотность  $\rho$  смеси олигомеров не изменяется в процессе гидрирования, после дифференцирования выражения (3) по времени  $\tau$  реакции получим

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{\rho I}{M I_0} \frac{dI}{d\tau}. \quad (4)$$

Уравнение (2) с учетом выражений (3) и (4) примет вид

$$\frac{dI}{d\tau} = -\frac{k_7 I C_B}{1 + k_8 I + k_9 C_B}. \quad (5)$$

Для определения концентрации  $C_B$  водорода в зависимости от его давления  $p_{H_2}$  в системе предложено следующее эмпирическое уравнение:

$$C_B = (1 + 0,075 p_{H_2}) - \exp(\Delta H/RT),$$

где  $\Delta H$  — теплота растворения водорода в олигомере, Дж/моль;  $R=8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура, К.

Для определения параметров кинетической модели (5) нами использован критерий минимизации в виде

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{(I_i^3 - I_i^p)^2}{I_i^3} \rightarrow \min,$$

где  $I_i^3$ ,  $I_i^p$  — соответственно экспериментальное и расчетное значения иодного числа.

С применением комбинации методов нелинейного программирования Розенброка, Пауэлла и Мак-Кормика [2] определены значения кинетических параметров модели (5):

$$k_7 = 3,405 \cdot 10^5 \exp(-44540/RT),$$

$$k_8 = 0,248 \exp(-25200/RT),$$

$$k_9 = 7,323 \cdot 10^5 \exp(-61130/RT).$$

Сравнение значений иодного числа, рассчитанных по модели

## Исследования

(5), с его экспериментальными значениями (табл. 3) показало, что средняя относительная погрешность расчета не превышает 2,91%, что свидетельствует об адекватном описании уравнением (5) экспериментальных данных, полученных в процессе гидрирования ППФ. Предложенная модель может быть использована для оптимизации и расчета реакторного блока процесса гидрирования олигомеров ППФ.

*A mathematical model of oligomerization of propane-propylene cut with consideration of deactivation of the catalyst was developed. The optimum process parameters that allow obtaining the components of different brands of oil were determined. A kinetic model of hydrogenation of oligomers was formulated for production of white oils.*

**Key words:** *oligomerization, white oils, mathematical model, deactivation of catalyst.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керимов М.З., Бабаев А.И., Таиров А.З. и др. — Химия и нефтехимия. — 2006. — № 1–2. — С. 61–64.
2. Фиакко А., Мак-Кормик Г. Нелинейное программирование. Методы последовательной безусловной минимизации. Пер. с англ. / Под. ред. Е.Г. Гольштейна. — М.: Мир, 1972. — 240 с.
3. Зарбалиев Л.А. Канд. дис. — Баку: ВНИИОлефин, 1989.

## 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.**

**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.**

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

### ВИСБРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

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

Книга интересна инженерно-техническим работникам нефтеперерабатывающей отрасли.

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

А. С. Ширкунов, В. Г. Рябов, А. В. Кудинов, А. Н. Нечаев, А. С. Дегтянников

Пермский государственный технический университет,  
ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»

# Взаимосвязь адгезионных свойств нефтяных дорожных битумов и содержания в них высокоплавких парафинов

*Проанализировано влияние содержания в дорожных нефтяных окисленных битумах высокоплавких парафинов на их адгезионные свойства. Содержание парафинов варьировали добавлением в битумы петролатума — концентрата высокоплавких парафинов, наиболее близких по структуре к парафинам битума (подтверждено с использованием ИК-спектроскопии). Адгезионные свойства битумного вяжущего оценивали по краевому углу смачивания на пластинах из стекла и полированного мрамора, а также по ГОСТ 11508–74. Показано, что содержание в битуме парафинов до 5% практически не ухудшает его адгезионных свойств.*

**Ключевые слова:** нефтяные дорожные битумы, содержание высокоплавких парафинов, адгезионные свойства.

Одним из наиболее ответственных элементов дорожной одежды является верхний слой покрытия из асфальтобетона. Характеристики такого покрытия во многом определяются использованным для его приготовления дорожным битумным вяжущим. Поэтому в условиях постоянного ужесточения требований к дорожным покрытиям весьма актуальна проблема повышения качества битумных связующих.

Среди характеристик дорожных битумов важное место занимает прочность сцепления битумного связующего с минеральной частью асфальтобетона, т.е. адгезия битума. Данный параметр влияет на такие свойства асфальтобетона, как усталостная прочность (склонность к разрушению под действием периодических нагрузок) и коррозионная устойчивость (водо- и морозостойкость) [1, 2].

Адгезионные свойства битума зависят в основном от его структурно-группового углеводородного состава, особенно от содержания высокоплавких

парафинов [3, 4]. Считается, что присутствие этих парафинов в битуме негативно отражается на свойствах как самого вяжущего, так и асфальтобетона на его основе. В результате в некоторых странах (Германии, Франции, Китае) в нормативные документы на дорожный битум введено ограничение на содержание парафинов [5]. Основанием для этого было утверждение, что плавление парафинов при высоких температурах приводит к снижению устойчивости асфальтобетона к колеобразованию, а их кристаллизация при низких температурах — к повышению склонности к низкотемпературному растрескиванию. Низкую адгезию связующего с минеральным наполнителем в асфальтобетоне также нередко связывают с повышенным содержанием парафинов [5].

Сведения о воздействии содержания парафинов на свойства битумного вяжущего и асфальтобетона, приводимые в литературе, весьма противоречивы (имеются даже данные о некотором улучшении свойств асфальтобетона при

добавлении в битум небольших количеств товарных парафинов [6]). Кроме всего прочего, это вызвано отсутствием точного определения, что такое «парафины» в тяжелых нефтепродуктах, а также низкой воспроизводимостью методов анализа их содержания.

Парафины, выделяемые из битума различными аналитическими методами (как методом ГОСТ 17789–72, так и методами EN 12606–1 и EN 12606–2), не являются чистыми *n*-алканами, они содержат в значительных количествах изо- и циклоалканы и даже ароматические углеводороды с длинными алифатическими цепями [3, 5, 7]. Структурно-групповой состав выделяемых из битума «парафинов» значительно зависит не только от природы нефти и тех нефтепродуктов, которые используются в качестве сырья для получения битумных вяжущих, но и от метода анализа [5, 7]. В европейском стандарте EN 12591 на дорожные битумные вяжущие различаются даже нормы определения содержания высокоплавких парафинов разными методами.

Таблица 1

Образец битума БНД 90/130	Температура размягчения, °С	Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	Содержание парафинов (по ГОСТ 17789–72), % мас.
1	47,0	93	3,1
2	48,5	92	1,4
3	47,5	100	1,1

В свою очередь, содержание парафинов в битуме во многом определяется составом нефти, на основе остатков перегонки которой и получают дорожные битумы. Кроме того, углеводородный состав вяжущего зависит и от метода производства битума (окислением, концентрированием с получением остаточных битумов либо смешением окисленных и остаточных битумов). В нашей стране битум получают преимущественно окислением и в меньшей степени компаундированием окисленных и неокисленных тяжелых нефтепродуктов.

Как правило, нефть, добываемая на месторождениях РФ, — высокопарафинистая. Кроме того, при производстве дорожных битумов для улучшения их низкотемпературных свойств в состав сырья нередко вводят затемненный вакуумный погон — слоп, отличающийся от гудрона более высоким содержанием парафиновых углеводородов. В связи с этим цель данной работы — исследование влияния на адгезионные свойства дорожного окисленного битума именно высокоплавких парафинов.

В соответствии с принятой методикой было определено содержание высокоплавких парафинов в трех различных образцах окисленного дорожного нефтяного битума марки БНД 90/130, произведенного в ООО «ЛУКОЙЛ–Пермьнефтеоргсинтез» в соответствии с ГОСТ 17789–72 (табл. 1). На основе этих образцов был приготовлен ряд смесей с петролатумом с таким расчетом, чтобы содержание парафинов в них варьировалось от исходного до 5% мас.

Используемый в смесях петролатум являлся концентратом твердых парафинов, выделенных из остаточных масел, полученных при деасфальтизации гудрона пропаном, путем депарафинизации кристаллизацией. Таким образом, парафины, входящие в состав петролатума, наиболее близки по структуре к парафинам, содержащимся в битумах, поскольку битумы получают окислением сырья, большую часть которого составляет гудрон. Это подтверждают и данные ИК-спектроскопии петролатума и парафинов, выделенных из образцов 2 и 3 битума по ГОСТ 17789–72 (табл. 2).

Согласно литературным данным [8, 9], содержание ароматических соединений в нефтепродукте можно охарактеризовать оптической плотностью на частоте 1600 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связи С=C в ароматическом кольце), а степень разветвленности алкановых цепей — отношением оптических плотностей на частотах 2957 см<sup>-1</sup> (асимметричные валентные колебания связи С–Н в группе СН<sub>3</sub>) и 2927 см<sup>-1</sup> (асимметричные валентные колебания связи С–Н в группе СН<sub>2</sub>) либо на частотах 1376 см<sup>-1</sup> (симметричные деформационные колебания

группы СН<sub>3</sub>) и 1460 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания группы СН<sub>2</sub> и асимметричные деформационные колебания группы СН<sub>3</sub>). Чем больше эти отношения, тем более разветвленные алкановые цепи присутствуют в углеводородах, входящих в состав данного продукта.

Оптическую плотность растворов исследуемых веществ (10 мг вещества на 1 мл ССl<sub>4</sub>) определяли в разборных кюветах с окнами из CaF<sub>2</sub> (толщина слоя 0,6 мм) на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202 ООО «Мониторинг». Далее из оптической плотности раствора вычитали оптическую плотность чистого растворителя на данной частоте.

Для сравнения в табл. 2 приведены отношения оптических плотностей на частотах 2927 и 2957 см<sup>-1</sup> и 1376 и 1460 см<sup>-1</sup> для парафинов, выделенных из масляных дистиллятов путем депарафинизации кристаллизацией, а также для парафинонафтеновых углеводородов, извлеченных из образца 2 битума жидкостной адсорбционной хроматографией на силикагеле (фракция с коэффициентом преломления менее 1,49).

Исследования показали, что оптическая плотность на частоте 1600 см<sup>-1</sup> для всех образцов практически равна нулю, что свидетельствует об отсутствии в составе исследуемых веществ в существенных концентрациях ароматических углеводородов.

Таблица 2

Образец	Отношение оптических плотностей на частотах	
	2957 и 2927 см <sup>-1</sup>	1376 и 1460 см <sup>-1</sup>
Петролатум	0,29	0,32
Парафины из образца битума		
2	0,23	0,25
3	0,23	0,26
из масляных дистиллятов	0,24	0,23
Парафино-нафтеновые углеводороды из образца 2 битума	0,44	0,48

В то же время приведенные результаты исследований свидетельствуют о том, что парафины петролатума достаточно близки по структуре к твердым парафинам, содержащимся в битуме (по ГОСТ 17789–72).

Поскольку стандартизованный метод количественного определения адгезионных свойств битумных вяжущих еще не принят, для оценки адгезии битума к минеральным материалам был использован его краевой угол смачивания на пластинах из кварцевого стекла (моделирующего минеральный материал кислого характера) и полированного мрамора (моделирующего минеральный материал основного характера). Чем меньше краевой угол смачивания, тем легче битум растекается и покрывает поверхность минерального наполнителя, тем лучше его адгезия.

Параллельно определяли поверхностное натяжение битума статическим методом Вильгельми с помощью автоматического тензиометра К-100 фирмы «KRUSS», поскольку этот параметр также косвенно характеризует адгезионные свойства: при низком поверхностном натяжении битум легко образует новую поверхность и обволакивает минеральную часть асфальтобетона.

Кроме того, для образца 3 битума и двух смесей на его основе с содержанием парафина 3 и 5% мас. было определено сцепление битума с песком и мрамором в соответствии с ГОСТ 11508–74 по методу А (пассивное сцепление). В качестве минеральных материалов были использованы мрамор Коэлгинского месторождения (регламентирован ГОСТ 11508–74) и песок Вольского месторождения.

Краевой угол смачивания измеряли по следующей методике. Тщательно обезжиренные подложки и стаканчики с ис-

следуемым битумом помещали в термостат и выдерживали при температуре 80°C не менее 2 ч. С помощью деревянной палочки через отверстие в крышке термостата наносили несколько капель битума на гладкую поверхность подложки. Затем подложку дополнительно термостатировали в течение 15 мин для полного растекания битума на поверхности и создания равновесных краевых углов.

По истечении 15 мин профили капли фиксировали с помощью цифрового фотоаппарата и на полученных изображениях из точки соприкосновения трех фаз проводили касательную. Далее определяли с точностью до 0,5° угол между касательной и поверхностью подложки — краевой угол смачивания. За равновесную величину краевого угла принима-

ли среднее арифметическое 12–16 измерений.

Для получения достоверных и сопоставимых результатов необходимо, чтобы поверхность подложек была по возможности однородной по минералогическому составу, не содержала трещин, царапин и других механических повреждений, была тщательно очищена от загрязнений, в том числе следов битума от предыдущих экспериментов. Все капли на поверхности подложки должны иметь правильную сферическую форму и примерно одинаковый диаметр — 7–8 мм.

Результаты определения краевых углов смачивания и поверхностного натяжения образцов 1–3 битума БНД 90/130 и их смесей с петролатумом приведены в табл. 3. Анализ этих результатов показывает, что содержание парафинов

Таблица 3

Содержание парафинов, % мас.	Краевой угол смачивания, град		Поверхностное натяжение, мН/м
	на кварцевом стекле	на мраморе	
<i>Образец 1 и его смеси с петролатумом</i>			
3,1*	34,5	38,5	25,9
3,5	31,5	35,5	25,1
4,0	35,5	41,5	25,6
4,5	32,5	38,0	25,9
5,0	33,5	36,5	25,5
<i>Образец 2 и его смеси с петролатумом</i>			
1,4*	27,5	39,0	28,0
2,0	27,0	39,5	27,8
2,5	26,0	40,5	27,6
3,0	28,5	39,5	27,4
3,5	28,0	41,5	28,2
4,0	27,5	40,0	27,9
4,5	28,0	39,5	28,1
5,0	27,0	37,0	28,0
<i>Образец 3 и его смеси с петролатумом</i>			
1,1*	30,0	38,5	27,9
1,5	31,0	37,5	27,8
2,0	30,0	40,5	27,8
2,5	32,0	39,5	27,7
3,0	34,0	42,5	27,8
3,5	30,5	41,0	27,7
4,0	31,5	41,5	27,7
4,5	32,0	39,5	27,5
5,0	30,0	40,0	27,4

\* Исходное содержание парафинов в соответствующем образце.

в битуме до 5% мас. практически не влияет на его поверхностное натяжение и краевой угол смачивания как на кварцевом стекле, так и на мраморе. На основании этого допустимо предположить, что такое содержание парафинов в битуме практически не приводит к ухудшению его адгезионных свойств.

Таким образом, даже использование для производства дорожных битумов высокопарафинистых нефтей, а также вовлечение в сырье битумных установок затемненных дистиллятов в небольших количествах

не приводят к ухудшению качества продукта: концентрация парафинов в таких битумах находится в пределах 1–3% мас., а следовательно, имеется значительный запас по их дополнительному содержанию.

Данное заключение подтверждается проведенными испытаниями на сцепление битума с песком и мрамором в соответствии с ГОСТ 11508–74 по методу А (пассивное сцепление) как образца 3 (содержание парафина 1,1% мас.), так и его смесей с петролатумом (содержание парафина 3 и 5% мас.).

Испытания показали, что сцепление исследуемых битумов с песком соответствуют контрольному образцу 2, а с мрамором — контрольному образцу 1, что полностью соответствует не только требованиям ГОСТ 22245–90, но и нормам СТО 00148636-001–2005 «ЛУКОЙЛ—Пермьнефтеоргсинтез» на битумы нефтяные дорожные улучшенные. Причем визуально никаких различий в смачивании поверхности минерального материала испытанных образцов битумов и их смесей с петролатумом не наблюдалось.

*The effect of the high-melting paraffin content in petroleum paving asphalts on their adhesive properties was analyzed. The paraffin content was varied by adding petrolatum — high-melting paraffin concentrate, the closest in structure to asphalt paraffins (confirmed by IR spectroscopy) — to the asphalts. The adhesive properties of the asphalt binder were evaluated with the contact angle of wetting on glass and polished marble plates and according to GOST 11508–74. It was shown that a content under 5% virtually does not worsen its adhesive properties.*

**Key words:** *petroleum paving asphalts, high-melting paraffin content, adhesive properties.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гезенцев Л.Б., Горельшев Н.В., Богуславский А.М. и др. Дорожный асфальтобетон. — М.: Транспорт, 1985. — 350 с.
2. Кутыин Ю.А., Теляшев Э.Г., Хайрутдинов И.Р. и др. — Мир нефтепродуктов. — 2004. — №2. — С. 25–29.
3. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. — М.: Химия, 1973. — 432 с.
4. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. — М.: Химия, 1983. — 192 с.
5. Xiaohu Lu, Per Redelius. — Construction and Building Materials. — 2007. — V. 21. — Issue 11. — P. 1961–1970.
6. Edwards Y., Tasdemir Y., Isacson U. — Ibid. — Issue 10. — P. 1899–1908.
7. Xiaohu Lu, Bjorn Kalman, Per Redelius. — Fuel. — 2008. — V. 87. — Issues 8–9. — P. 1543–1551.
8. Roberto Rodrigues Coelho, Ian Howell, Marisa B. de Mello Monte et al. — Fuel Processing Technology. — 2006. — V. 87. — P. 325–333.
9. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. III. — СПб.: НПО «Профессионал», 2007. — 692 с.

**Вниманию специалистов!**

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

### СОВРЕМЕННЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА И ПРИСАДКИ К НИМ

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

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

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

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

Цан Фушен, Оун Янь, Линь Хон, Фен Шиньфан, Цан Хуэбинь

Research Institute of Petroleum Exploration and Development,  
PetroChina (China)

# Ингибирование отложений высокомолекулярных парафинов в нефтяных скважинах

*Исследованы методами газовой хроматографии,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и др. нефти месторождений Шенгли и Туха (Китай) и месторождения PetroKazakhstan (Казахстан), содержащие высокомолекулярные парафины. Изучен механизм ингибирования парафиновых отложений в скважинах этих месторождений с помощью микроскопических исследований и измерения угла смачивания стали водой.*

*Доказано, что основными причинами отложения высокомолекулярных парафинов являются низкое содержание в нефти асфальтенов и смол, высокое отношение газ : нефть на месторождении, высокая молекулярная масса парафинов при низкой разветвленности их молекул, а также температура в устье скважины, более низкая, чем температура начала кристаллизации парафинов.*

*Эффективность ингибирования отложений парафинов таких нефтей превышает 60%. Механизм ингибирования заключается в предотвращении формирования трехмерной структуры парафинов и отложения их на поверхности с помощью модифицирования структуры кристаллов парафинов, а также в изменении смачиваемости поверхности стали водой.*

**Ключевые слова:** ингибитор отложения парафинов, высокомолекулярные парафины, степень разветвленности, смолы, асфальтены.

**П**оскольку нефть является сложной смесью различных компонентов, отложения на стенках скважины представляют собой черные твердые или полутвердые вещества, содержащие не только парафины, но и смолы, асфальтены, окалину, песок, ржавчину, ил, эмульсию нефть–вода и другие компоненты [1]. В условиях коллектора – высоких температуры и давления парафины обычно растворены в нефти. В процессе добычи, сопровождающейся снижением температуры и давления от коллектора к стволу скважины или от дна скважины к ее устью, нефть непрерывно вытекает на поверхность и парафины начинают кристаллизоваться, забивая пласт, перфорационный канал, всасывающий трубопровод насоса, насосную штангу и ствол скважины. Это приводит к уменьшению потока нефти и увеличению сопротивления ее истечению, перегрузке насоса, снижению продуктивности и возможному засорению скважины.

В связи с этим для поддержания необходимой продуктивности скважины требуется ингибирование отложения парафинов.

В настоящее время на месторождениях используют следующие методы ингибирования отложений парафинов: механические, термические, микробиологические, химические и др. [2, 3]. Широко используемые химические методы просты и доступны, при этом они позволяют решить проблему отложения парафинов в скважинах и на поверхности наземного оборудования.

К твердым относят  $n$ -парафины с числом атомов углерода более 16. В большинстве нефтей присутствуют парафины  $\text{C}_{20}$ – $\text{C}_{30}$ , которые называют низкомолекулярными [1], высокомолекулярными парафинами — с числом атомов углерода более 40 обнаружены лишь в некоторых нефтях. Высокомолекулярные парафины легко образуют прочные отложения. На месторождениях Туха в Китае и PetroKazakhstan (ПК)

в Казахстане, нефти которых содержат высокомолекулярные парафины, существует серьезная проблема отложения парафинов в скважинах. В некоторых скважинах период накопления парафинов составляет всего 2–10 сут., что значительно ограничивает добычу нефти. Для сглаживания скачков продуктивности скважины, вызванных отложением парафинов, на основе изучения механизма ингибирования парафиновых отложений и характеристик нефти, содержащей высокомолекулярные парафины, был разработан ингибитор, обеспечивающий больший эффект ингибирования при разработке месторождений таких нефтей.

Содержание асфальтенов, смол и парафинов в нефти определяли согласно стандарту RIPP 10–90 методом адсорбции на оксиде алюминия, распределение парафинов по числу атомов углерода в молекуле — по стандарту нефтяной и газовой промышленности Китая SY/T5779–2008 методом



Нефть месторождения	Содержание, % мас.		
	асфальтенов	смол	парафинов
Шенгли	0,34	20,05	20,00
Туха	0,06	9,15	11,80
РК			
скв. АК209	0,09	11,01	16,10
скв. АК116	0,08	10,86	16,60

газовой хроматографии согласно методу ASTM D 5442–1993.

Отношение содержаний групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  в молекулах парафинов, характеризующее степень их разветвленности определяли по площади пиков  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  на  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрограммах [4]. Степень разветвленности вычисляли по формуле

$$B = \frac{S_1/3}{S_2/3},$$

где  $S_1, S_2$  — площадь пиков соответственно групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ .

Структуру кристаллов парафинов изучали с помощью поляризационного микроскопа ( $\times 100$ ). Образцы нефти без ингибитора и при его добавлении в количестве 0,5% от нефти предварительно выдерживали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, после чего температуру снижали до  $20^\circ\text{C}$  со скоростью 0,5 град/мин. Угол смачивания стали водными растворами с различным содержанием ингибитора отложения парафинов измеряли на приборе ODG20P (Dataphysics Instruments).

Оценку эффективности ингибиторов проводили следующим образом. Нефть помещали в емкость, добавляли ингибитор отложения парафинов в количестве 0,1–0,5% на нефть, выдерживали в течение 30 мин при температуре в коллекторе  $45\text{--}55^\circ\text{C}$ , после чего емкость встряхивали и выдерживали при температуре отложения парафинов в течение 8 ч. Затем емкость переворачивали над приемником и поддерживали температуру постоянной до тех пор, пока нефть не вытечет из емкости. После этого взвешивали приемник. Эффективность

(%) ингибитора вычисляли по формуле

$$y = 100(w_0 - w)/w_0,$$

где  $w_0, w$  — масса отложений парафинов соответственно до и после введения ингибитора.

Содержание смол, асфальтенов и парафинов в нефтях месторождений Шенгли, Туха и РК приведено в **таблице**. Как видно, нефти месторождений РК и Туха содержат меньше ( $<12\%$ ) смол и асфальтенов, чем нефти месторождения Шенгли.

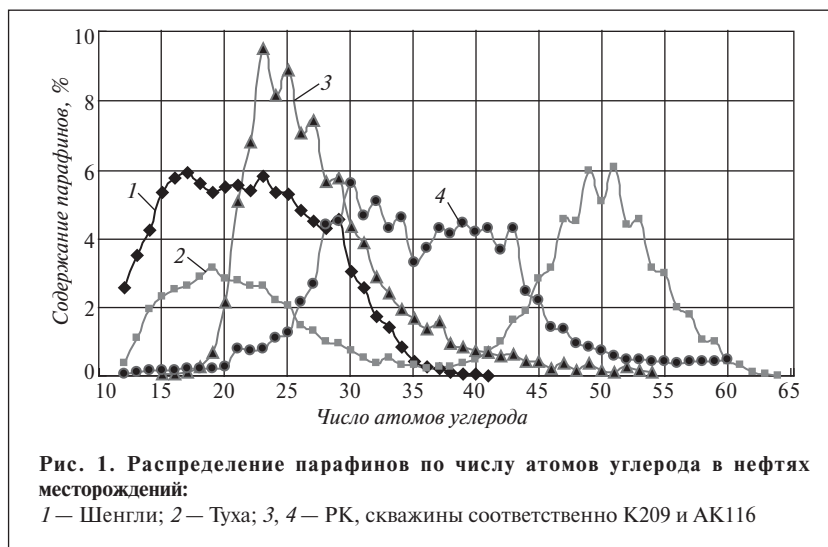
Смоли модифицируют структуру парафинов, предотвращают формирование больших кристаллов и проявляют диспергирующий эффект, т.е. могут ингибировать отложение кристаллов парафинов. Асфальтены, имеющие подобную смолам структуру, но большую молекулярную массу, диспергированы в нефти в виде мелких частиц, которые могут диспергировать и парафины. Таким образом, смолы и асфальтены являются природными ингибиторами отложения

парафинов. Следовательно, на месторождениях Туха и РК отложение парафинов происходит из-за низкого содержания смол и асфальтенов в нефти.

На **рис. 1** приведено распределение парафинов исследуемых нефтей по числу атомов углерода в молекуле. Как видно, в нефти месторождения Шенгли число атомов углерода в молекулах парафинов меньше 35, а в нефти месторождений Туха и РК находится в пределах 15–60. Высокомолекулярные высокоплавкие парафины нефтей этих месторождений являются серьезной причиной образования трудноудаляемых отложений.

Высокомолекулярные парафины кристаллизуются при более высокой температуре, чем низкомолекулярные, при этом они становятся центрами кристаллизации [4]. При понижении температуры низкомолекулярные парафины выделяются из нефти и адсорбируются на поверхности кристаллов или агрегатов высокомолекулярных парафинов, в результате чего кристаллы растут и отлагаются на поверхностях всасывающего трубопровода насоса, насосной штанги и стенках скважины.

Степень разветвленности молекул парафинов в нефтях месторождений Туха и РК, сква-



жины АК209 и АК116 составляет соответственно 0,05–0,057, 0,089 и 0,09, что ниже, чем в нефти месторождения Шенгли. Большая длина и малая степень разветвленности углеводородной цепи способствуют закручиванию молекул парафинов с образованием кристаллов [4]. Из-за больших размеров и жесткости кристаллов парафины имеют высокую температуру плавления и трудно удаляются с поверхностей.

Отношение газ:нефть на месторождении Шенгли (30–50 м<sup>3</sup>/т) ниже, чем на месторождениях Туха и РК (соответственно 120–185 и 130–200 м<sup>3</sup>/т). По мере истечения нефти со дна скважины к ее устью давление падает. Когда давление становится ниже давления насыщения нефти газом, растворенные в нефти легкие компоненты испаряются. Доказано, что испарение легких компонентов приводит к уменьшению растворимости парафинов в нефти, в результате чего температура начала кристаллизации увеличивается [6]. Более того, испарение газа происходит с поглощением тепла, вследствие чего температура нефти снижается и начинается кристаллизация парафинов.

Процесс кристаллизации и отложения парафинов включает три стадии. Вначале формируются устойчивые ядра кристаллов, состоящие из высокомолекулярных парафинов. Затем с понижением температуры нефти кристаллизуется все большее количество парафинов, которые адсорбируются на поверхности ядер, способствуя росту кристаллов. В конце концов кристаллы отлагаются на поверхности оборудования и трубопроводов. Процесс модифицирования структуры парафинов ингибитором показан на **рис. 2**. Как видно, в результате взаимодействия ингибитора и молекул парафинов процесс роста кристаллов изменяется и

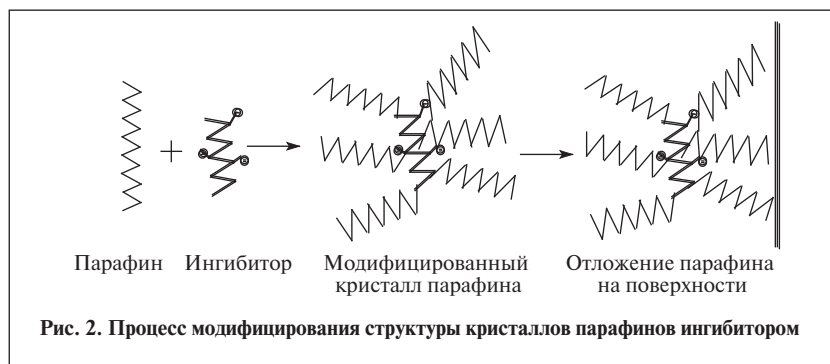


Рис. 2. Процесс модифицирования структуры кристаллов парафинов ингибитором

их отложение на поверхностях замедляется.

Возможными путями предотвращения отложения парафинов являются: увеличение смачиваемости поверхности, на которой отлагаются парафины, и создание условий, неблагоприятных для отложения парафинов на стенках скважины; предотвращение роста и слияния кристаллов парафинов модифицированием их структуры. Исследуемый в данной работе ингибитор отложения парафинов состоит главным образом из высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (модификаторов структуры парафинов), структура которых включает неполярные группы с длинными алкильными цепями и полярные группы, обладающие поверхностной активностью.

Эффективность действия ингибитора для нефти месторождения Шенгли составляет 71,35%, Туха — 72,56%, РК, скважины АК209 и АК116 — соответственно 66,22 и 78,38%. Очевидно, что эффективность ингибирования для нефтей, содержащих высокомолекулярные парафины, высока (>60%).

В нефтях, не содержащих ингибитор, кристаллы парафинов растут в вертикальном и горизонтальном направлениях. Рост кристаллов начинается от пластинчатой структуры, имеющей высокую удельную поверхностную энергию. Поскольку энергия взаимодействия кристаллов парафинов высока, происходит

их сближение и связывание, что приводит к формированию пространственной структуры. После обработки нефти ингибитором кристаллы парафинов разукрупняются, приобретают игольчатую или сферическую форму, поскольку ингибитор либо кристаллизуется совместно с парафинами, либо адсорбируется на поверхности кристаллов парафинов и таким образом модифицирует их структуру, способствуя уменьшению размеров кристаллов. Кроме того, ингибитор предотвращает формирование пространственной структуры парафинов в результате адсорбции неполярных групп на кристаллах парафинов. Полярные группы адсорбированного ингибитора обращены наружу, исключая слипание кристаллов парафинов.

Ингибитор отложения парафинов уменьшает угол смачивания водой стали с 70,5 до 40° и ниже. Таким образом, смачиваемость стали водой изменяется от средней до высокой, что предотвращает отложение парафинов. Так, угол смачивания стали водными растворами без ингибитора составляет 70,5°, растворами, содержащими 0,25% мас. ингибитора, — 37,7°, 0,5% мас. — 30,8°, 0,75% мас. — 24,7°, 1% мас. — 16,4°. Причиной этого является адсорбция высокомолекулярных ПАВ на поверхности стали с образованием полярной пленки, которая изменяет смачиваемость поверхности водой. Поскольку парафины — вещества

неполярные, они не могут отлагаться на такой поверхности.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- основными причинами отложения парафинов являются низкое содержание в нефти смол и асфальтенов и большое число

атомов углерода в молекулах парафинов при их низкой степени разветвленности;

- эффективность разработанного ингибитора отложения парафинов превышает 60%;

- механизм действия ингибитора заключается в предотвращении

формирования пространственной структуры парафинов благодаря модифицированию структуры их кристаллов и предупреждению отложения парафинов на поверхности в результате изменения ее смачиваемости.

*Crudes from the Shengli and Tuha oil fields (China) and the PetroKazakhstan oil field (Kazakhstan) containing macromolecular paraffins were investigated by gas chromatography, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, etc. The mechanism of inhibition of the paraffin deposits in the wells in these fields was investigated by microscopic studies and measurement of the contact angle of wetting of steel with water. It was shown that a low content of asphaltenes and resins in the crude, high gas:crude ratio in the field, high molecular weight of the paraffins with low branching of their molecules, and a temperature in the wellhead lower than the initial crystallization temperature of the paraffins are the basic causes of deposition of macromolecular paraffins. The effectiveness of inhibition of paraffin deposits in such crudes is greater than 60%. The mechanism of inhibition consists of preventing formation of a three-dimensional structure in the paraffins and depositing them on the surface by modifying the structure of the paraffin crystals and changing the wettability of the surface of steel with water.*

**Key words:** *paraffin deposit inhibitor, macromolecular paraffins, degree of branching, resins, asphaltenes.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Biao. — Speciality Petrochemicals. — 1994. — N 6. — P. 64–71.
2. Chen Fu, Qu Jin-ming, Wang Fu-xiang et al. — Chemical Engineering of Oil and Gas. — 2003. — V. 32. — N 4. — P. 243–245.
3. Zhao Ben, Deng Zhi-ying, Gao Zuo-xi. — Drilling & Production Technology. — 2008. — V. 31. — P. 94–95.
4. Dong Li-jian, Wang Biao. — Oilfield Chemistry. — 1995. — V. 12. — N 2. — P. 113–116, 124.
5. Zhang Hong, Shen Ben-xian. — Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). — 2006. — V. 22. — N 5. — P. 74–79.
6. Gao Yuan. — Jiangnan Petroleum Science and Technology. — 2003. — V. 13. — N 2. — P. 53–55, 44.

**Вниманию специалистов!**

**Р. Р. Алиев**

### КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Вышла в свет монография «Катализаторы и процессы переработки нефти». Автор монографии — доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией ВНИИ НП Р. Р. Алиев подробно рассматривает современные каталитические процессы нефтепереработки и анализирует катализаторы для этих процессов. При написании книги автором использован собственный опыт разработки и внедрения в промышленность более 20 катализаторов. Автор обобщил обширный материал по катализаторам и технологическим схемам основных процессов нефтепереработки.

Приводятся краткие характеристики основных каталитических процессов нефтепереработки и основные физико-химические свойства отечественных и зарубежных катализаторов. Показана эволюция процесса каталитического крекинга. Описана технология синтеза катализаторов крекинга и специальных промоторов. Обсуждаются проблемы гидроочистки нефтяных фракций, особенности технологии получения малосернистых дизельных топлив в связи с переходом на выпуск экологически чистых топлив.

Описаны отечественные и зарубежные процессы изомеризации бензиновых фракций. Рассмотрены технологические схемы риформинга бензиновых фракций и приведены особенности эксплуатации платиновых катализаторов.

Особое внимание уделено процессу гидрокрекинга. Приводятся различные варианты этого процесса для получения среднедистиллятных моторных топлив.

Специальные разделы книги посвящены технологиям синтеза, активации и регенерации катализаторов нефтепереработки. Рассмотрены способы сульфидирования катализаторов.

Книга представляет интерес для специалистов, связанных с переработкой нефти, а также может быть полезна аспирантам и студентам вузов нефтегазового профиля.

# Ингибирование коррозии углеродистой стали 1018 в кислой среде с помощью этоксилированных жирных спиртов

*Эффективность ингибирования углеродистой стали 1018 в 1 М растворе HCl тремя этоксилированными жирными спиртами с различным числом этиленоксидных звеньев исследована с помощью измерения потери массы стали и гальваностатической поляризации. Обнаружено повышение эффективности ингибирования с увеличением концентрации ингибитора, числа этиленоксидных звеньев в его молекуле и понижением температуры.*

*Ингибирование коррозии объясняется адсорбцией этиленоксидных групп ингибиторов на металлической поверхности. Процесс адсорбции описывается изотермой Ленгмюра. Исследовано влияние температуры на скорость коррозии в присутствии и отсутствии ингибиторов. Вычислены некоторые термодинамические параметры коррозии.*

**Ключевые слова:** углеродистая сталь 1018, этоксилированные жирные спирты, ингибиторы коррозии.

**Р**астворы кислот обычно используют в ряде промышленных процессов для удаления накипи и ржавчины. Соляную кислоту широко используют для кислотной очистки стали. Использование ингибиторов является одним из наиболее практичных методов защиты металла от коррозии в кислых растворах для предотвращения растворения металла и расходования кислоты [1]. Большая часть ингибиторов коррозии стали — органические соединения, содержащие гетероатомы [2–10]. Эффективный ингибитор должен вытеснять воду с поверхности металла, взаимодействовать с анодными или катодными реакционными центрами для замедления окислительных и восстановительных коррозионных реакций и предотвращения переноса ионов воды и коррозионно-агрессивных соединений к поверхности стали [11].

Ингибиторы коррозии металлов можно разделить на четыре типа: неорганические, органические, поверхностно-активные

и смешанные. Поверхностно-активные ингибиторы характеризуются рядом преимуществ: высокой эффективностью ингибирования, низкой стоимостью, малой токсичностью и легкостью получения. Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) состоят из неполярной гидрофобной и полярной гидрофильной групп. В общем случае ингибирующее действие таких соединений в водных растворах обусловлено физической (электростатической) или химической адсорбцией на металлической поверхности и переносом углеводородной цепи из раствора на твердую поверхность [12–17]. Адсорбция ПАВ заметно влияет на коррозионную стойкость металла, поэтому исследование взаимосвязи адсорбции и эффективности ингибирования имеет особую важность [18–20].

Цель данной работы — исследование эффективности ингибирования углеродистой стали 1018 тремя этоксилированными жирными спиртами в 1 М растворе HCl с помощью измерения потери

массы стали и гальваностатической поляризации. Исследовано также воздействие температуры на растворение углеродистой стали в этом растворе при концентрации ингибитора  $1000 \text{ млн}^{-1}$ .

Углеродистая сталь 1018 имеет следующий состав: углерод — 0,2%, марганец — 0,6%, фосфор — 0,04%, кремний — 0,003%, остальное — железо. Для измерения потери массы стали использовали образцы размером  $3 \times 3 \times 0,1 \text{ см}$ , для определения гальваностатической поляризации — окруженный аралдитом цилиндрический электрод, имеющий площадь открытой поверхности, равную  $0,2 \text{ см}^2$ . Перед проведением испытаний электроды полировали различными видами наждачной бумаги, обезжировали ацетоном и промывали дистиллированной водой. Перед измерением потери массы образцы стали выдерживали в 1 М растворе HCl в течение 150 мин при температуре  $25 \pm 1^\circ \text{C}$ .

Эффективность  $IE$  ингибирования (%) и относительную площадь  $\theta$  поверхности металла,

занятую молекулами ингибитора, вычисляли по уравнениям

$$IE = \left(1 - \frac{R_{add}}{R_{free}}\right) 100;$$

$$\theta = \left(1 - \frac{R_{add}}{R_{free}}\right),$$

где  $R_{add}$ ,  $R_{free}$  — скорость коррозии углеродистой стали в растворах кислоты соответственно при добавлении ингибитора и без него.

Скорость  $R_{corr}$  коррозии (мг/см<sup>2</sup>·мин) вычисляли по углу наклона прямой зависимости потери массы от времени.

Гальваностатическую поляризацию исследовали с помощью потенциостата с программным обеспечением Zm PS6, предназначенным для вычисления параметров коррозии. Использовали три ячейки с каломельным электродом сравнения. Эффективность ингибирования вычисляли по уравнению

$$IE = \left(1 - \frac{I_{corr.add}}{I_{corr.free}}\right) 100,$$

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

Этокселированные жирные спирты, являющиеся неионогенными ПАВ, получали по методике, описанной в работах [15, 21]. Общая формула этих спиртов имеет вид



где R — это C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>; n — число этиленоксидных звеньев (для исследованных соединений I, II и III n было равно соответственно 10, 20 и 30).

На рис. 1 показано влияние концентрации соединения III на потерю массы образцов стали в зависимости от времени при 25°C. Такие же зависимости (не показаны) получены для двух других соединений. Как видно, потеря массы стали в присутствии ингибитора изменяется линейно

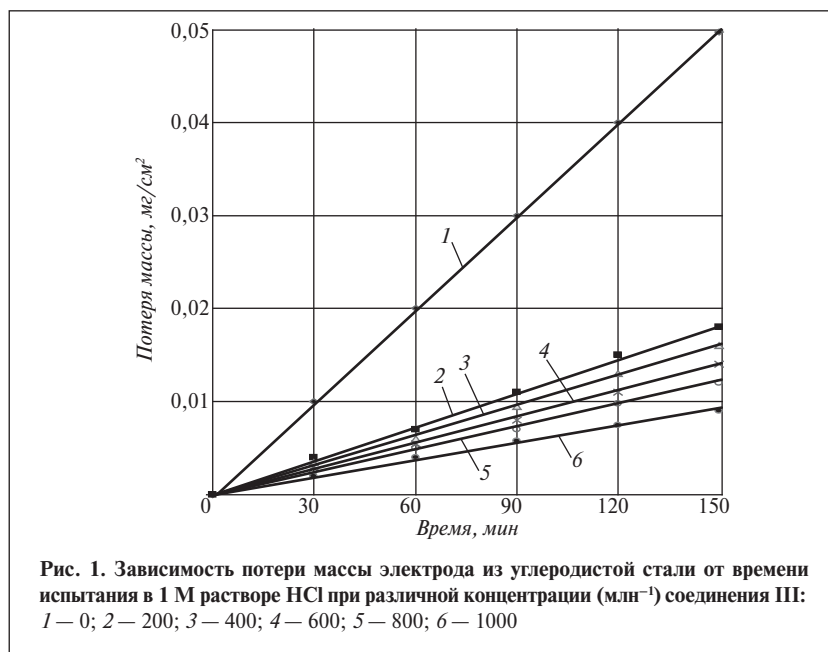


Рис. 1. Зависимость потери массы электрода из углеродистой стали от времени испытания в 1 М растворе HCl при различной концентрации (млн<sup>-1</sup>) соединения III: 1 — 0; 2 — 200; 3 — 400; 4 — 600; 5 — 800; 6 — 1000

со временем, при этом она значительно меньше, чем в растворе без ингибитора. Линейность изменения потери массы свидетельствует об отсутствии нерастворимой пленки в процессе коррозии, ингибиторы вначале адсорбируются на поверхности металла, а затем препятствуют коррозии [22].

В таблице приведены значения IE и  $\theta$  при различной концентрации C ингибитора в соответствии с убыванием  $R_{corr}$ . Как видно, с увеличением концентрации ингибитора потеря массы стали уменьшается, при этом значения IE и  $\theta$  повышаются. Этот факт можно объяснить увеличением относительной площади поверхности металла, занятой молекулами ингибитора. При одинаковой концентрации ингибитора эффективность ингибирования стали исследуемыми соединениями снижается в ряду:



Для изучения процесса адсорбции этоксилированных жирных спиртов на поверхности углеродистой стали в 1 М растворе HCl необходимо построить изотерму адсорбции. Были предприняты попытки описать адсорб-

цию различными уравнениями: Фрумкина, Лэнгмюра, Темкина и Френдлиха. Оказалось, что полученные значения  $\theta$  лучше всего описываются изотермой адсорбции Лэнгмюра:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C,$$

где K — константа.

Зависимости C/ $\theta$  от C для исследуемых спиртов являются линейными с одинаковым углом наклона прямых (рис. 2). Это доказывает, что адсорбция данных соединений на поверхности углеродистой стали соответствует изотерме Лэнгмюра, поэтому можно заключить, что адсорбированные молекулы спиртов не взаимодействуют между собой.

Влияние температуры на скорость коррозии углеродистой стали в 1 М растворе HCl при концентрации ингибиторов, равной 1000 млн<sup>-1</sup>, исследовали в диапазоне температур 30–60°C с помощью измерения потери массы образцов стали.

С повышением температуры скорость коррозии увеличивается, следовательно, эффективность ингибирования уменьшается. Это обусловлено тем, что повышение

Концентрация $C$ ингибитора в 1 М растворе HCl, млн <sup>-1</sup>	$R_{corr} \cdot 10^{-4}$ , мг/(см <sup>2</sup> ·мин)	Эффективность ингибирования (по потере массы), %	$\theta$	$I_{corr}$ , мА/см <sup>2</sup>	$E_{corr}$ , мВ (стандартный каломельный электрод)	$\beta_a$ , мВ/10	$-\beta_c$ , мВ/10	Эффективность ингибирования (по гальваностатической поляризации), %
<i>Без ингибитора</i>								
0	7,88	—	—	1,52	-527	166	198	—
<i>Соединение I</i>								
200	3,65	53,60	0,536	0,722	-288	160	196	52,50
400	3,12	60,40	0,604	0,665	-290	188	190	56,25
600	2,85	63,83	0,638	0,592	-276	155	190	61,05
800	2,42	69,29	0,693	0,484	-275	160	195	68,16
1000	2,12	73,09	0,731	0,395	-266	162	194	74,01
<i>Соединение II</i>								
200	3,15	60,02	0,600	0,612	-290	160	192	59,73
400	2,75	65,10	0,650	0,534	-295	155	199	64,86
600	2,48	68,52	0,685	0,471	-292	159	205	69,01
800	2,35	70,17	0,702	0,412	-290	155	207	72,89
1000	1,88	76,14	0,761	0,372	-288	160	202	75,53
<i>Соединение III</i>								
200	2,66	66,24	0,662	0,518	-312	160	204	65,92
400	2,31	70,68	0,707	0,456	-308	162	190	70,00
600	2,12	73,09	0,731	0,382	-304	160	207	74,86
800	1,84	76,64	0,766	0,360	-302	158	205	76,37
1000	1,41	82,11	0,821	0,305	-280	160	202	79,93

температуры благоприятствует десорбции ингибиторов. Данный факт свидетельствует о том, что на поверхности стали протекает именно физическая адсорбция ингибиторов.

Энергию  $E_a$  активации процесса коррозии вычислили по уравнению Аррениуса [23]:

$$\lg R_{corr} = \lg A + \frac{E_a}{2,303RT},$$

где  $R_{corr}$  — скорость коррозии, вычисляемая по потере массы образца;  $A$  — константа Аррениуса;  $R$  — универсальная газовая по-

стоянная;  $T$  — абсолютная температура.

На рис. 3 приведена зависимость  $\lg R_{corr}$  от  $1/T$  для 1 М растворов HCl без ингибитора и при концентрации 1000 млн<sup>-1</sup> исследуемых соединений. Вычисленные по углу наклона прямых значения  $E_a$  составляют 16,253 кДж/моль для раствора без ингибитора, 20,205, 22,043 и 24,655 кДж/моль для растворов, содержащих соответственно соединения I, II и III.

Увеличение энергии активации в присутствии ингибиторов связано с существенным снижением скорости адсорбции ингибиторов на поверхности стали с повышением температуры и соответствующим увеличением скорости коррозии в связи с тем, что большая поверхность металла подвергается воздействию кислоты [24].

Энтальпию  $\Delta H^0$  и энтропию  $\Delta S^0$  активации растворения углеродистой стали в 1 М растворах HCl при концентрации ингибиторов, равной 1000 млн<sup>-1</sup>, вычисляли с использованием уравнения переходного состояния [15]:

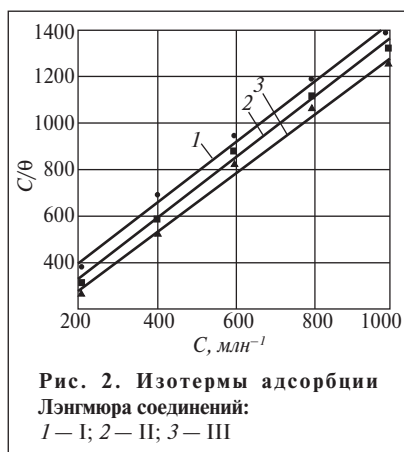
$$R_{corr} = (RT/Nh) \cdot \exp(\Delta S^0/R) \times \exp(-\Delta H^0/RT),$$

где  $N$  — число Авогадро;  $h$  — постоянная Планка.

График зависимости  $R_{corr}/T$  от  $1/T$  (рис. 4) — прямая с углом наклона  $(-\Delta H^0/2,303R)$ , отсекающая на оси координат отрезок  $\lg(R/Nh - \Delta S^0/2,303R)$ . Вычисленные по углам наклона прямых значения  $-\Delta H^0$  составляют 10,253 кДж/моль для раствора без ингибитора, 13,188, 17,213 и 19,22 кДж/моль для растворов, содержащих соответственно соединения I, II и III.

Различные значения  $-\Delta H^0$  для исследуемых соединений свидетельствуют о том, что структура ингибитора влияет на прочность адсорбции. Значения  $\Delta S^0$ , вычисленные по отрезку, отсекаемому прямой на оси координат, составили  $-293,22$  Дж/(моль·К) для раствора без ингибитора,  $-308,15$ ,  $-312,88$  и  $-314,82$  Дж/(моль·К) для растворов, содержащих соответственно соединения I, II и III.

Полученные отрицательные значения  $\Delta S^0$  в ингибированных



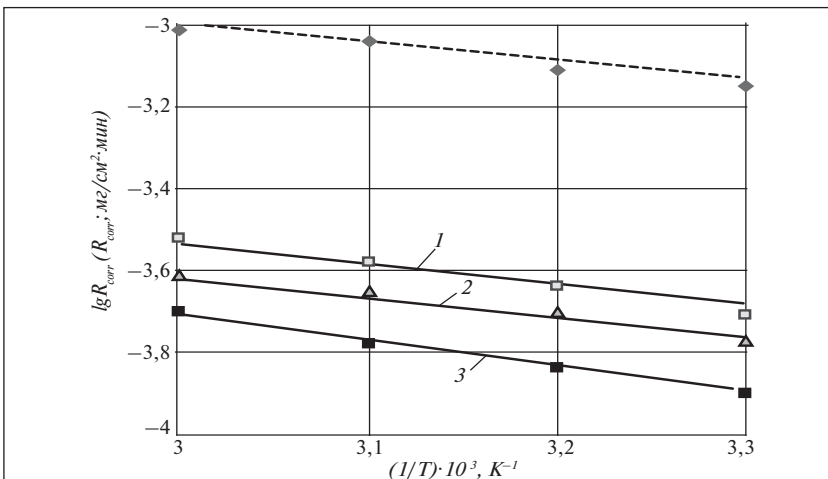


Рис. 3. Зависимость  $\lg R_{corr}$  от обратной температуры  $1/T$  в 1 М растворе HCl в отсутствии (штриховая прямая) и в присутствии (сплошные прямые) в концентрации  $1000 \text{ млн}^{-1}$  исследуемых соединений: 1 – I; 2 – II; 3 – III

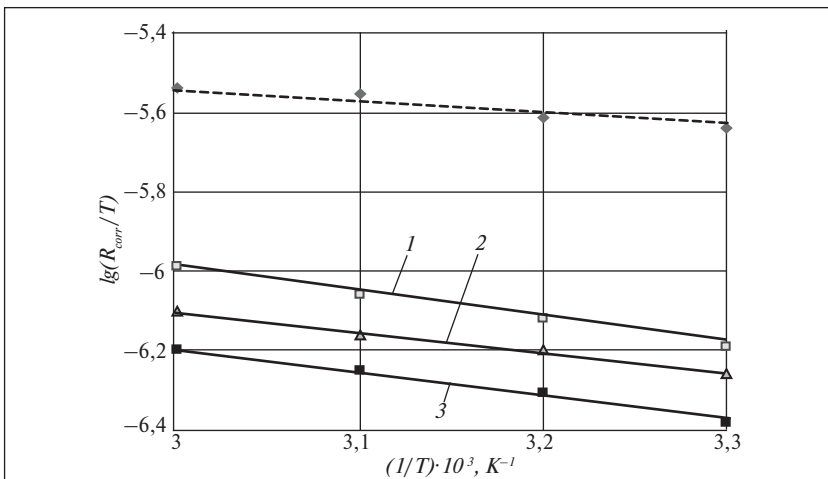


Рис. 4. Зависимость  $\lg(R_{corr}/T)$  от обратной температуры  $1/T$  в 1 М растворе HCl в отсутствии (штриховая прямая) и присутствии (сплошные прямые) в концентрации  $1000 \text{ млн}^{-1}$  исследуемых соединений: 1 – I; 2 – II; 3 – III

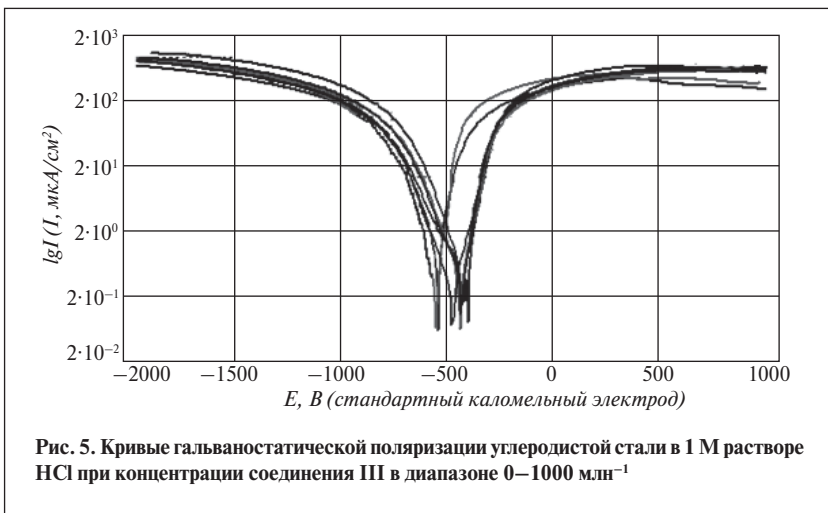


Рис. 5. Кривые гальваностатической поляризации углеродистой стали в 1 М растворе HCl при концентрации соединения III в диапазоне  $0-1000 \text{ млн}^{-1}$

и неингибированных растворах подразумевают, что активированный комплекс является стадией, определяющей скорость процесса коррозии. Значения  $\Delta S^0$  соответствуют в большей мере ассоциации, чем диссоциации, т.е. в системе при переходе от реагирующего вещества к активированному комплексу происходит увеличение упорядоченности.

Далее изучали влияние добавления этоксилированных жирных спиртов на гальваностатическую поляризацию углеродистой стали в 1 М растворе HCl. На рис. 5 в качестве примера приведены кривые гальваностатической поляризации при различном содержании в растворе соединения III. В таблице приведены вычисленные электрохимические параметры: плотность тока  $I_{corr}$  и потенциал  $E_{corr}$  коррозии, анодная  $\beta_a$  и катодная  $\beta_c$  константы Тафеля и эффективность  $IE$  ингибирования. Как видно, с увеличением концентрации ингибитора значения  $\beta_a$  и  $\beta_c$  изменяются незначительно, что свидетельствует о том, что ингибирующее действие исследуемых соединений можно объяснить механизмом блокирующей адсорбции. Значения  $E_{corr}$  увеличиваются, а  $I_{corr}$  уменьшаются. Эффективность ингибирования увеличивается, что подтверждает ингибирующее действие исследуемых соединений. Эффективность ингибирования снижается в ряду

$$III > II > I,$$

который совпадает с полученным при анализе потери массы.

Очевидно, что эффективность ингибирования повышается с увеличением числа этиленоксидных звеньев в молекуле ингибитора. С увеличением концентрации ингибитора поверхностное натяжение на поверхности металла снижается, вследствие чего концентрация ингибитора в раство-

ре снижается, а на поверхности металла увеличивается.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- этоксилированные жирные спирты замедляют коррозию углеродистой стали 1018;

- эффективность ингибирования повышается с увеличением концентрации ингибитора, числа этиленоксидных звеньев в его молекуле и/или уменьшением температуры;

- ингибирование коррозии осуществляется в результате адсорбции этих соединений на поверхности металла;

- процесс адсорбции описывается изотермой Лэнгмюра.

*The effectiveness of inhibition of carbon steel 1018 in 1 M solution of HCl by three ethoxylated aliphatic alcohols with a different number of ethylene oxide units was investigated by measuring the weight loss of the steel and galvanostatic polarization. An increase in the effectiveness of inhibition with an increase in the concentration of the inhibitor, number of ethylene oxide units in its molecule, and decrease in the temperature was found. Inhibition of corrosion is due to adsorption of ethylene oxide groups in the inhibitors on the metal surface. Adsorption is described by a Langmuir isotherm. The effect of the temperature on the corrosion rate in the presence and absence of inhibitors was investigated. Some thermodynamic parameters of corrosion were calculated.*

**Key words:** carbon steel 1018, ethoxylated aliphatic alcohols, corrosion inhibitors.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sykes J. M. — Br. Corros. J. — 1990. — V. 25. — P. 175.
2. Abd El-Maksoud S.A. — Appl. Surface Sci. — 2003. — V. 206. — P. 129.
3. Emergul K. C., Duzgun E., Atakol O. — Corros. Sci. — 2006. — V. 48. — P. 3243.
4. Chetouani A., Hammouti B., Benhadda T. et al. — Appl. Surface Sci. — 2005. — V. 249. — P. 375.
5. Bouklah M., Hammouti B., Lagrenee M. et al. — Corros. Sci. — 2006. — V. 48. — P. 2831.
6. Refaey S.A.M., Taha F., Abd El-Malak A.M. — Int. J. Electrochem. — 2006. — N 1. — P. 80.
7. Selvi S.T., Raman V., Rajendrana N. — J. Appl. Electrochem. — 2003. — V. 33. — P. 1175.
8. Abdallah M., El-Naggar M.M. — Mater. Chem. and Phys. — 2001. — V. 71. — P. 291.
9. Abdallah M., Helal E.A., Fouda A.S. — Corros. Sci. — 2006. — V. 48. — P. 1639.
10. Ozcan M., Dehri I., Erbil M. — Appl. Surface Sci. — 2004. — V. 236. — P. 155.
11. Tizpar A., Ghasemi Z. — Applied Surf. Sci. — 2006. — V. 252. — P. 8630.
12. Saleh M. M. — Mater. Chem. & Phys. — 2006. — V. 28. — P. 83.
13. Qiu L., Xie A., Shen Yu. — Corros. Sci. — 2005. — V. 47. — P. 273.
14. Abdel Rehim S.S., Hassan H.H., Amin M.A. — Appl. Surface Sci. — 2002. — V. 187. — P. 279.
15. Abdallah M. — Corros. Sci. — 2003. — V. 45. — P. 2705.
16. Osman M.M. — Mater. Chem. & Phys. — 2001. — V. 71. — P. 12.
17. Abdallah M., El-Sarawy A.A., El-Sonbati A.Z. — Corros. Prev. & Control. — 2001. — V. 38. — N 3. — P. 97.
18. Abdallah M., El-Etre A.Y. — Portugaliae Electrochim. Acta. — 2003. — V. 21. — P. 315.
19. Bastidas J. M., Pinilla P., Polo J. L. et al. — Corros. Sci. — 2003. — V. 45. — P. 427.
20. Sahin M., Bilgic S., Yilmaz H. — Appl. Surf. Sci. — 2002. — V. 195. — P. 1.
21. Stipnisek-Lisac E., Gazivoda A., Madzarac M. — Electrochim. Acta. — 2002. — V. 47. — P. 4189.
22. Hanna F., Sherbini G.M., Borakat Y. — Br. Corros. J. — 1985. — V. 24. — P. 269.
23. Putilova I.N., Balezin S., Barannik I.N. et al. — Metallic Corros. Inhibit. — Oxford: Pergamon, 1960. — P. 196.
24. Abdallah M. — Corros. Sci. — 2004. — V. 46. — P. 1981.

**Вниманию специалистов!**

**Б. П. Туманян**

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

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

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

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



Ф. М. Аль-Новайзер, М. Абдалла, Е. Х. Эль-Моссалями

King Abdul-Aziz University (Saudi Arabia)

Benha University (Egypt)

# Масло розмарина как ингибитор коррозии углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты

*Методами определения потери массы, потенциодинамической поляризации и электрохимической импеданс-спектроскопии исследована возможность применения масла розмарина в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты.*

*Показано, что эффективность ингибирования повышается с увеличением концентрации масла и снижением температуры. Ингибирующее действие исследуемого масла обусловлено адсорбцией его на поверхности стали и формированием комплекса. Процесс адсорбции описывается изотермой Ленгмюра.*

*Исследовано влияние температуры на скорость коррозии в присутствии и отсутствии масла, вычислены термодинамические параметры процесса коррозии.*

**Ключевые слова:** углеродистая сталь, масло розмарина, ингибитор, электрохимическая импеданс-спектроскопия.

**В** нефтяной промышленности широко используют оборудование из углеродистой стали [1]. Основной проблемой применения этой стали является ее низкая коррозионная стойкость в кислой среде. Водные растворы кислот, главным образом серной, применяют для травления, очистки котлов, удаления накипи и обработки скважин [2, 3]. Данные растворы являются одними из наиболее коррозионно-агрессивных сред.

Один из методов защиты углеродистой стали от коррозии — применение органических ингибиторов [4–8], являющихся гетероциклическими соединениями, содержащими фосфор, серу, кислород или азот и имеющими  $\pi$ -связи [9, 10]. Почти все эти соединения, к сожалению, очень дороги и опасны для окружающей среды. Поэтому очень важно подобрать недорогой и безопасный в применении ингибитор. В качестве ингибиторов коррозии металлов и сплавов ранее были исследованы некоторые природные масла [11–14]. Цель данной работы — исследование эффективно-

сти ингибирования углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты маслом розмарина.

В экспериментах использовали углеродистую сталь L-52 следующего состава (% мас.): углерод — 0,26; марганец — 1,35; фосфор — 1,04; сера — 0,05; ниобий — 0,05; ванадий — 0,02; титан — 0,03; остальное — железо. Потерю массы стальных пластин общей площадью поверхности 4 см<sup>2</sup> определяли по методике, описанной в работе [15]. Образцы погружали в 0,5 М раствор серной кислоты (50 мл) без ингибитора и в присутствии масла розмарина в разной концентрации и выдерживали в течение 6 ч. Для исследования методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импеданс-спектроскопии использовали цилиндрические электроды, окруженные аралдитом, с площадью открытой поверхности, равной 0,64 см<sup>2</sup>. Перед проведением экспериментов электроды полировали различными типами наждачной бумаги, обезжиривали уксусом, промывали проточной водой и высушивали

фильтровальной бумагой. Все применяемые реактивы соответствовали качеству аналитических реактивов.

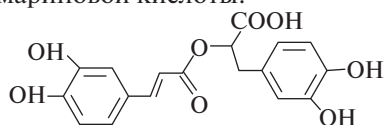
Для приготовления растворов кислоты использовали дважды дистиллированную воду. Электролитическая ячейка описана в работе [10]. Эксперименты проводили при температуре 25±1°С.

Потенциодинамические измерения поляризации проводили с помощью потенциостата PS с программным обеспечением PS6, необходимым для вычисления плотности тока  $I_{corr}$  и потенциала  $E_{corr}$  коррозии, анодной  $b_a$  и катодной  $b_c$  констант Тафеля. Плотность тока коррозии вычисляли по пересечению анодной и катодной линий Тафеля при постоянном потенциале коррозии. Скорость измерения потенциодинамической поляризации составляла 10 мВ/с. Для измерений использовали три ячейки, каломельный электрод сравнения и вспомогательный платиновый амальгамный электрод.

Для электрохимической импеданс-спектроскопии исполь-

зовали потенциостат Volta Lab (модель PGZ-301) с программным обеспечением Voltammeter 4. Измерения проводили с использованием сигнала переменного тока (10 мВ) при потенциале разомкнутой цепи в интервале частот 100–50 кГц.

Основными компонентами масла розмарина являются розмариновая и дубильная кислоты [16]. Структурная формула розмариновой кислоты:



Метод определения эффективности ингибирования по потере массы прост и надежен [17]. Эффективность ингибирования  $IE$  (в %) и параметр  $\theta$ , отражающий площадь поверхность стали, покрытой ингибитором, вычисляли по уравнениям:

$$IE = (1 - W_{add}/W_{free})100;$$

$$\theta = 1 - W_{add}/W_{free},$$

где  $W_{free}$ ,  $W_{add}$  — потеря массы углеродистой стали в отсутствии и присутствии ингибитора.

Вычисленные значения  $IE$  при различных концентрациях  $C$  ингибитора приведены в табл. 1. Как видно, эффективность ингибирования повышается с концентрацией ингибитора, что можно объяснить увеличением площади поверхности стали, занятой адсорбированными молекулами масла розмарина. Считается, что адсорбция ингибитора на поверхности раздела металл–раствор является важнейшей стадией ингибирования. На поверхности металла возможны четыре вида адсорбции органических соединений: электростатическое притяжение между заряженными металлом и молекулами ингибитора, взаимодействие незаряженных электронных пар молекулы ингибитора с металлом, взаимодействие  $\pi$ -электронов молекулы ингибитора с металлом и сочетание перечисленных видов ад-

Таблица 1

$C$ , млн <sup>-1</sup>	$IE$ , %	$C$ , млн <sup>-1</sup>	$IE$ , %
100	68,22	400	89,38
200	75,33	500	91,22
300	85,76	600	94,28

сорбции [18]. Хемосорбция включает разделение заряда или его передачу от молекул ингибитора поверхности металла с образованием координационной связи. Передача электронов характерна для металлов–проводников, имеющих вакантные электронные орбитали с низкой энергией. Она может возникать при участии соединений, имеющих относительно слабосвязанные электроны [19].

Была предпринята попытка описать значения  $\theta$  уравнениями изотерм Фрумкина, Фрейндлиха, Лэнгмюра и Темкина. Наилучшим образом эти значения описываются уравнением изотермы Лэнгмюра:

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C,$$

где  $K_{ads}$  — константа равновесия адсорбции.

График зависимости  $C/\theta$  от  $C$  представляет собой прямую линию (рис. 1). Это свидетельствует о том, что адсорбция масла розмарина на поверхности углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты описывается уравнением изотермы Лэнгмюра и, следовательно, об отсутствии взаимодействия между адсорбированными молекулами. Вычисленная по рис. 1 константа  $K_{ads}$  равновесия адсорбции составляет  $7,14 \cdot 10^{-3}$ . Данная константа связана со свободной энергией  $\Delta G^\circ$  адсорбции выражением [20]

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right),$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура; 55,5 — содержание воды в растворе.

Вычисленное значение  $\Delta G^\circ$  составляет  $-5,68$  кДж/моль. Отрицательное значение свободной энергии адсорбции свидетельствует о том, что процесс

адсорбции масла розмарина на поверхности углеродистой стали является самопроизвольным. Значения  $\Delta G^\circ$  до  $-20$  кДж/моль относятся к электростатическим взаимодействиям между заряженными молекулами и поверхностью металла (физическая адсорбция), а значения  $\Delta G^\circ$  меньше  $-40$  кДж/моль — к разделению или передаче электронов от молекулы ингибитора к поверхности металла с образованием координационной связи (хемосорбция) [21]. Следовательно, при  $\Delta G^\circ = -5,68$  кДж/моль на поверхности стали происходит главным образом физическая адсорбция масла розмарина.

Влияние температуры на скорость  $R_{corr}$  коррозии стали в 0,5 М растворе серной кислоты в отсутствие масла розмарина и в его присутствии в концентрации 600 млн<sup>-1</sup> исследовали методом измерения потери массы в интервале температур 30–70°C. Результаты исследования приведены в табл. 2. Как видно, с повышением температуры скорость коррозии увеличивается, а эффективность ингибирования снижается. Это доказывает, что ингибирование заключается в ад-

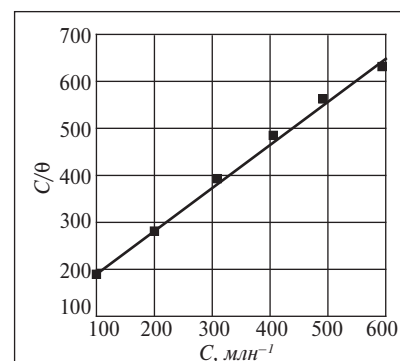


Рис. 1. Зависимость  $C/\theta$  от  $C$  при адсорбции масла розмарина на поверхности углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты

Таблица 2

Температура, °С	$R_{corr}$ , мг/(см <sup>2</sup> ·мин)	IE, %
<i>Без ингибитора</i>		
30	0,580	—
40	0,751	—
50	0,992	—
60	1,181	—
70	1,373	—
<i>В присутствии 600 млн<sup>-1</sup> масла розмарина</i>		
30	0,633	94,28
40	0,74	90,14
50	0,146	85,28
60	0,220	81,37
70	0,298	78,29

сорбции масла розмарина на поверхности стали, поскольку повышение температуры способствует десорбции. Энергию активации процесса коррозии вычисляли по уравнению [22]

$$R_{corr} = A \exp(-E_a/RT),$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  — энергия активации.

На рис. 2 приведена зависимость  $\lg R_{corr}$  от обратной температуры  $1/T$  в неингибированном и ингибированном маслом розмарина в концентрации 600 млн<sup>-1</sup> 0,5 М растворе серной кислоты. Энергия активации процесса коррозии, вычисленная по наклону прямых, для неингибированного раствора составляет 26,72, а для ингибированного — 43,86 кДж/моль. Снижение энергии активации с повышением температуры обусловлено уменьшением адсорбции масла розмарина на поверхности стали и соответствующим увеличением скорости коррозии вследствие того, что действию кислоты подвержена большая поверхность металла [23].

Значения энтальпии  $\Delta H^\circ$  и энтропии  $\Delta S^\circ$  активации коррозии углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты в отсутствие масла розмарина и в его присутствии в концентрации 600 млн<sup>-1</sup> были вычислены по уравнению переходного состояния [24]:

$$R_{corr} = (RT/Nh) \exp(\Delta S^\circ/R) \times \exp(-\Delta H^\circ/RT),$$

где  $N$  — число Авогадро;  $h$  — постоянная Планка.

График зависимости  $\lg R_{corr}/T$  от  $1/T$  (рис. 3) представляет собой прямую линию с углом наклона  $-\Delta H^\circ/2,303R$ , отсекающую на оси координат отрезок  $\lg(R/Nh) - (-\Delta S^\circ/2,303R)$ . Значения  $\Delta H^\circ$ , определенные по углу наклона прямой, составляют: в неингибированном растворе — 21,6 кДж/моль, в ингибированном — 38,2 кДж/моль. Положительные значения  $\Delta H^\circ$  свидетельствуют об эндотермическом эффекте растворения углеродистой стали. Вычисленные по отрезкам, отсекаемым прямыми на оси координат, значения  $\Delta S^\circ$  для неингибированного и ингибированного растворов составляют соответственно -223,4 и -245,34 Дж/(К·моль).

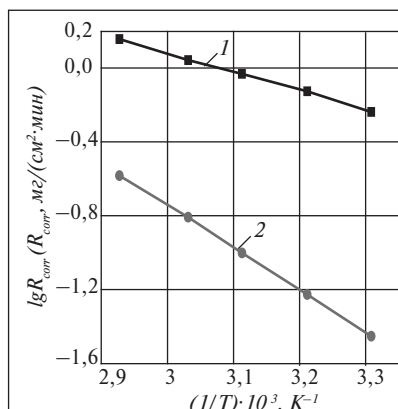


Рис. 2. Зависимость  $\lg R_{corr}$  углеродистой стали от обратной температуры  $1/T$  в 0,5 М растворе серной кислоты: 1 — без ингибитора; 2 — в присутствии ингибитора

Отрицательные значения  $\Delta S^\circ$  свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией является образование активированного комплекса, при этом ассоциация преобладает над диссоциацией. Это также показывает, что увеличение упорядоченности системы происходит при переходе от реагентов к активированному комплексу.

На рис. 4 приведены кривые потенциодинамической поляризации электрода из углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты в отсутствие ингибитора и в присутствии масла розмарина в разных концентрациях. Эффективность ингибирования вычисляли по формуле

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

где  $I_{corr,add}$ ,  $I_{corr,free}$  — плотность тока коррозии соответственно в присутствии ингибитора и без ингибитора.

В табл. 3 показано влияние концентрации масла розмарина на кинетические параметры коррозии —  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $b_a$ ,  $b_c$ ,  $IE$ , определенные в результате измерения поляризации. Как видно, анодная и катодная константы Тафеля практически постоянны в исследованном интервале концентраций, что свидетельствует об ингибирующем действии масла

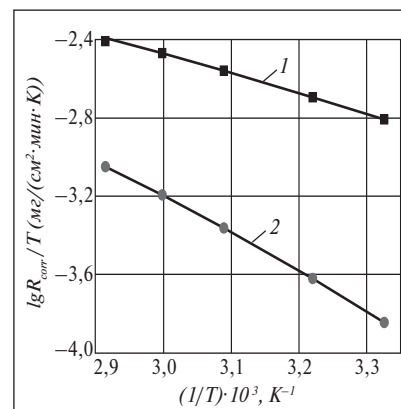


Рис. 3. Зависимость  $\lg R_{corr}/T$  углеродистой стали от обратной температуры  $1/T$  в 0,5 М растворе серной кислоты: 1 — без ингибитора; 2 — в присутствии ингибитора

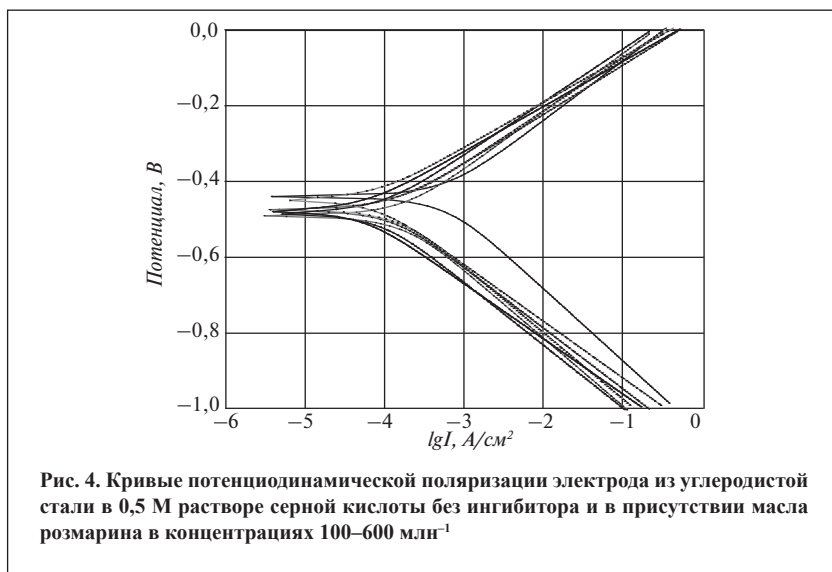


Рис. 4. Кривые потенциодинамической поляризации электрода из углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты без ингибитора и в присутствии масла розмарина в концентрациях 100–600 мл<sup>-1</sup>

розмарина, обусловленном его адсорбцией на поверхности стали по механизму блокирующей адсорбции. Значения  $E_{corr}$  незначительно изменяются в сторону менее отрицательных величин, значения  $I_{corr}$  снижаются, а эффективность ингибирования повышается, что подтверждает ингибирующий эффект масла розмарина.

На рис. 5 приведена диаграмма Найквиста, полученная при исследовании стального электрода в 0,5 М растворе серной кислоты при различных концентрациях масла розмарина. Как видно, почти во всех случаях импеданс-диаграмма не является правильной полуокружностью, что можно объяснить частотной дисперсией [25].

Были вычислены параметры электрохимического импеданса углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты до и после введения ингибитора. Сопротивление  $R_i$  переноса заряда вычисляли по разности импеданса при низкой и высокой частотах [26]. Емкость  $C_{dl}$  двойного слоя определяли по частоте  $F$ , при которой значение сопротивления  $Z$  максимально:

$$F(-Z_{max}) = (2\pi C_{dl} R_i)^{-1}.$$

Эффективность ингибирования вычисляли по сопротивлению переноса заряда

$$IE = (1 - R_{i,free}/R_{i,add})100,$$

где  $R_{i,add}$ ,  $R_{i,free}$  — сопротивление переноса заряда соответственно в присутствии ингибитора и в его отсутствие.

Результаты электрохимической импеданс-спектроскопии приведены в табл. 4. Как видно, сопротивление переноса заряда увеличивается с концентрацией ингибитора. Эффективность

Таблица 3

Содержание ингибитора, мл <sup>-1</sup>	$-E_{corr}$ , мВ (стандартный каломельный электрод)	$I_{corr}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$b_c$ , мВ·10 <sup>-1</sup>	$b_a$ , мВ·10 <sup>-1</sup>	IE, %
0	445	566	188	152	0,00
100	488	172	176	144	69,61
200	475	142	178	150	74,91
300	460	102	166	152	81,97
400	480	72	172	138	87,27
500	462	53	163	144	90,63
600	478	34	162	135	93,99

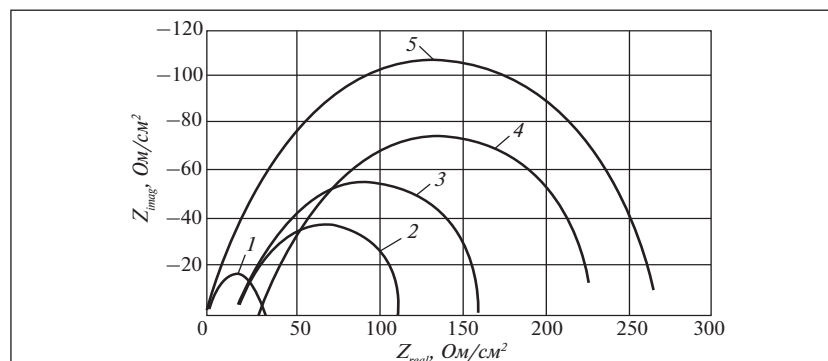


Рис. 5. Диаграмма Найквиста углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты в отсутствие ингибитора и в его присутствии в различных концентрациях, мл<sup>-1</sup>: 1 – 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – 100; 3 – 300; 4 – 500; 5 – 600

ингибитора повышается с сопротивлением переноса заряда. Уменьшение емкости двойного слоя с увеличением концентрации ингибитора можно отнести к замещению молекул воды на поверхности электрода молекулам ингибитора с меньшей диэлектрической постоянной [27, 28]. Это доказывает, что на поверхности электрода происходит адсорбция масла розмарина.

Значения эффективности ингибирования, определенные методами электрохимической импеданс-спектроскопии и потенциодинамической поляризации, а также по потере массы образцов, хорошо коррелируют между собой (см. табл. 4).

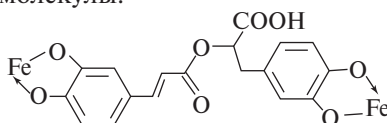
Широко известно, что молекулы органических веществ большой молекулярной массы, имеющие объемную структуру, могут занимать большую площадь поверхности металла. Если такая молекула обладает способностью к хемосорбции, то она может эффективно ингибировать кор-

Таблица 4

Содержание ингибитора, млн <sup>-1</sup>	$C_{ад}$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	IE, %
0	86,2	42	—
100	73,3	115	63,78
300	61,8	156	73,07
500	41,1	227	81,49
600	39,78	265	84,15

розию. Ингибирующее действие масла розмарина обусловлено его адсорбцией на поверхности углеродистой стали с образованием комплекса с переносом заряда между фенольными группами молекулы ингибитора и поверхностью стали. Размер, форма и ориентация молекулы и ее электронного заряда определяют степень адсорбции и эффективность ингибирования. Молекула розмариновой кислоты — основного компонента масла розмарина содержит группы, образующие комплекс с би- и трех-

валентными ионами металла [29]. Ингибирующее действие данного соединения обусловлено тем, что ионы железа координируются с фенольными группами на концах молекулы:



Наличие более одного активного центра в молекуле розмариновой кислоты определяет горизонтальное расположение молекулы относительно поверхности стали, что способствует уве-

личению площади поверхности, занятой ингибитором, и высокой эффективности ингибитора даже при низких концентрациях.

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

- масло розмарина является хорошим ингибитором коррозии стали в 0,5 М растворе серной кислоты;
- ингибирующее действие этого масла обусловлено адсорбцией и горизонтальным расположением его молекул на поверхности стали;
- адсорбция масла розмарина на поверхности стали описывается изотермой адсорбции Лэнгмюра;
- в присутствии масла розмарина емкость двойного слоя снижается, что объясняется адсорбцией масла на поверхности стали.

*The possibility of using rosemary oil as a corrosion inhibitor of carbon steel in 0.5 M sulfuric acid solution was investigated by determination of weight loss, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy. It was shown that the effectiveness of inhibition increases with an increase in the concentration of oil and a decrease in the temperature.*

*The inhibiting effect of the investigated oil is due to its adsorption on the surface of the steel and complexation. Adsorption is described by a Langmuir isotherm. The effect of the temperature on the corrosion rate was studied in the presence and absence of the oil and the thermodynamic parameters of the corrosion process were calculated.*

**Key words:** hydrocarbon steel, rosemary oil, inhibitor, electrochemical impedance spectroscopy.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deyab M. A. — Corros. Sci — 2007. — V. 49. — P. 2315.
2. Abd El. Maksoud S. A., Fouda A. S. — Mater. Chem. & Phys. — 2005. — V. 93. — P. 84.
3. Khaled K. F. — Ibid. — 2008. — V. 112. — P. 90.
4. Al Jourani J., Golozar M. A., Roeissi K. — Ibid. — 2010. — V. 121. — P. 320.
5. Hosseini S. M. A., Salri M., Jamalizadeh E. et al. — Ibid. — V. 119. — P. 100.
6. Fouda A. S., Al Sarawy A. A., El-Katori E. E. — Desalination. — 2006. — V. 201.
7. Abdallah M. — Mater.Chem. & Phys. — 2003. — V. 82. — P. 786.
8. Abdallah M., Helal E. A., Fouda A. S. — Corros. Sci — 2006. — V. 48. — P. 1639.
9. Zhang Z., Chen S., Li Y. et al. — Ibid. — 2009. — V. 51. — P. 291.
10. Fouda A.S., Abdallah M., Attia A. — Chem. Eng.Comm. — 2010. — V. 197. — P. 1091.
11. Abdallah M., Al. Karanee S. O., Abdel Fattah A. A. — Ibid. — V. 197. — P. 1446.
12. Abdallah M., Al. Karanee S. O., Abdel Fattah A. A. — Ibid. — 2009. — V. 196. — P. 1406.
13. Bouyanzer A., Majidi L., Hammouti B. — Bull of Electrochem. — 2006. — V. 22. — N 7. — P. 321.
14. Bouyanzer A., Hammouti B. — Pigment & Resin Technology — 2004. — V. 33. — N 5. — P. 287.
15. Sekine I., Sanbongi M., Oschibe T. et al. — J. Electrochem. Soc. — 1992. — V. 139. — P. 3167.
16. Makino T., Ono T., Matsuyama K. et al. — Nephrol Dial Transplant — 2000. — V. 15. — P. 1140.
17. Popova A., Sokolova E., Raicheva S. et al. — Corros. Sci. — 2003. — V. 45. — P. 33.
18. Sinsberg D., George G., Nanayakkara A. et al. — Ibid. — 1988. — V. 28. — P. 33.
19. Mansfeld F. Corrosion Mechanisms. — NewYork: Marcel Dekker, 1987. — P. 119.
20. Cano E., Polo J. L., Laleglesia A. et al. — Adsorption. — 2004. — V. 10. — P. 219.
21. Bentiss F., Lebrini M., Lagrenee M. — Corros. Sci — 2005. — V. 47. — P. 2915.
22. Laidler K. J. Chemical Kinetics. — MC Graw-Hill Publishing Company Ltd., 1965.
23. Putilova I.N., Balezin S.A., Barannit V. B. et al. — Corros. Sci. — 1962. — V 2. — P. 22.
24. Fouda A.S., Abdallah M., Attia A. — Chem. Eng. Comm. — 2010. — V. 197. — P. 1091.
25. Volders L. R., Villamisar W. Vasales M. et al. — Corros. Sci. — 2006. — V. 48. — P. 4053.
26. Cruz J., Pandiyan T., Ochoa G. — J. Electroanal. Chem. — 2005. — V. 8. — P. 583.
27. Fouda A. S., Mostafa H.A., Taib F. El. et al. — Corros. Sci. — 2005. — V. 47. — P. 1998.
28. El Kadi L., Maranari B., Traisnel M. et al. — Ibid. — 2000. — V. 42. — P. 703.
29. Favre M., Landol D. L. Prog. of the EIC, Ann. Univ. — Ferranra, N. S. Sez, V suppl. N.g., 1990. — P. 787.

М. В. Бузаева, В. Т. Письменко, Е. С. Климов  
Ульяновский государственный технический университет

## Утилизация смазочно-охлаждающих жидкостей с использованием модифицированного диатомита

*Рассмотрены сорбционные свойства диатомита, модифицированного сульфатом алюминия. Изучены его адсорбционная способность по отношению к нефтепродуктам и возможность регенерации отработанного материала. Предложена технология утилизации отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей с использованием модифицированного диатомита.*

**Ключевые слова:** диатомит, модификация, адсорбция, нефтепродукты, смазочно-охлаждающая жидкость, технология.

Глобальной проблемой современных технологий машиностроения является разработка экологически безопасных систем с максимально замкнутым технологическим циклом и минимальным количеством отходов. Важное место в рассматриваемой проблеме занимают отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), содержащие продукты нефтепереработки и органического синтеза. Одним из перспективных направлений в системах очистки сточных вод от нефтепродуктов является использование природных сорбентов, в частности диатомита [1].

Исходный диатомит (фильтропорошок Инзенского диатомового комбината, Ульяновская область) был нами модифицирован раствором сульфата алюминия (50 мг на 1 г диатомита) с последующей обработкой аммиаком и термообработкой при 200°C в течение 2 ч [2]. Удельная поверхность полученного сорбента, рассчитанная по изотерме адсорбции метиленового голубого, составляет 295 м<sup>2</sup>/г.

В качестве модельной системы использовали эмульсию индустриального масла в воде с исходной концентрацией 500 мг/л,

высота фильтрационного слоя — 10 мм. Полученный для извлечения нефтепродуктов из воды в динамических условиях сорбент мелкодисперсный: содержание частиц размером 5–100 мкм составляет 60%, менее 5 мкм — 35%, поэтому его следует использовать под давлением из-за больших потерь напора. Анализ нефтепродуктов в водной фазе проводили согласно методике ПНД Ф 14.1:2.5–95 на анализаторе нефтепродуктов АН-2.

Для определения динамических характеристик процесса извлечения нефтепродуктов из воды, необходимых для расчета основных параметров очистки

сточных вод и режима работы фильтра-адсорбера с модифицированным порошком диатомита, была построена выходная кривая извлечения нефтепродуктов из водной эмульсии индустриального масла (рис. 1).

На основании полученных данных были рассчитаны основные характеристики модифицированного сорбента: коэффициент защитного действия —  $K=1,62 \cdot 10^6$  с/м; коэффициент массопередачи —  $KV=393,43$  с<sup>-1</sup>; предельная величина адсорбции —  $a_0=19,06$  г/м<sup>3</sup>. Полученные характеристики можно использовать для расчета длительности работы слоя сорбента.

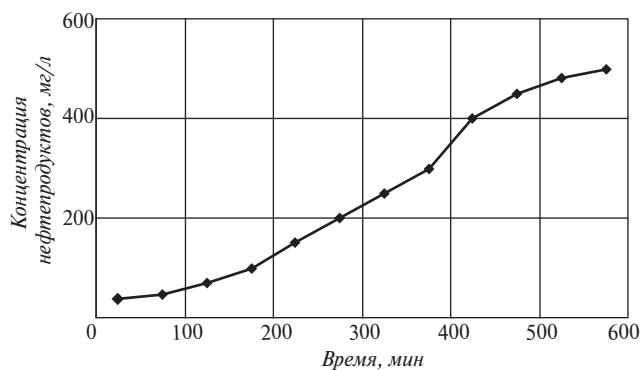


Рис. 1. Выходная кривая извлечения нефтепродуктов из эмульсии в динамическом режиме

Таблица 1

Температура регенерации отработанного модифицированного диатомита, °С	Степень извлечения нефтепродуктов, %	Динамическая емкость, мг/г	Восстановление сорбционной емкости, %
200	68	105	42
300	77	125	50
400	97	165	68
500	77	70	28
800	45	—*	—*

\* Из-за низкой степени извлечения полную динамическую емкость не определяли.

Таблица 2

Содержание (мг/л) нефтепродуктов в водной эмульсии			Степень извлечения нефтепродуктов, %	
до очистки	после очистки		при 10°С	при 20°С
	при 10°С	при 20°С		
25	0,35	0,08	98,6	99,7
50	0,90	0,17	98,2	99,7
100	1,90	0,33	98,1	99,7
250	13,67	0,35	94,5	99,9
500	23,30	0,48	95,3	99,9
1000	112	3,27	88,8	99,7

В системах очистки сорбенты используют в больших количествах. Поэтому одной из важных задач является их регенерация с целью уменьшения количества отходов в виде отработанного сорбента. Для восстановления сорбционных свойств отработанного модифицированного диатомита были исследованы химические и термические способы его регенерации.

Химическую регенерацию проводили растворами соды и кислоты, обработкой водой при кипячении и ацетоном, термическую — нагреванием влажного порошка при температуре 200–800°С в течение 1 ч. Наилучший результат получен при термической регенерации при 400°С (табл. 1): достигнуты высокие степень очистки от нефтепродуктов и восстановление сорбционной емкости, за которую принята полная динамическая емкость после регенерации в процентах от полной динамической емкости сорбента до регенерации.

После первого цикла накопление—регенерация степень очистки регенерированным сорбентом составляла не менее 97%.

Было проведено три цикла использования регенерированного порошка с последующей оценкой его сорбционных и фильтрационных свойств. После второго цикла использования сорбента степень очистки от нефтепродуктов и полная динамическая емкость снизились до 95% от исходных значений, после третьего — соответственно до 83% и 30 мг/г.

Анализируя экспериментально полученные значения степени очистки воды с различным содержанием нефтепродуктов в эмульсии индустриального масла при

температурах 10 и 20°С модифицированным сорбентом, можно сделать вывод, что сорбент более эффективно извлекает нефтепродукты в широком диапазоне концентраций при температуре 20°С. Степень извлечения при этом достигает 99,9% (табл. 2).

Одним из наиболее перспективных направлений в решении проблемы утилизации нефтепродуктов является создание комплекса установок по очистке и регенерации СОЖ, восстановлению отработанных масел и переработке металлосодержащих нефтешламов. Такой комплексный подход осуществлен специалистами ЗАО НПП «Волга-Экопром» (г. Ульяновск). Ими разработаны как технология, так и установки серии «Вита-С», предназначенные для очистки СОЖ [3]. Однако для малых и средних предприятий они дороги.

На основе полученных результатов по адсорбции нефтепродуктов с применением модифицированного диатомита нами совместно с ООО НПП «Экопрогресс» (г. Ульяновск) разработана доступная для малых и средних предприятий технология утилизации СОЖ (рис. 2).

В отстойнике-флотаторе из отработанной СОЖ извлекаются осадок и нефтепродукты (до

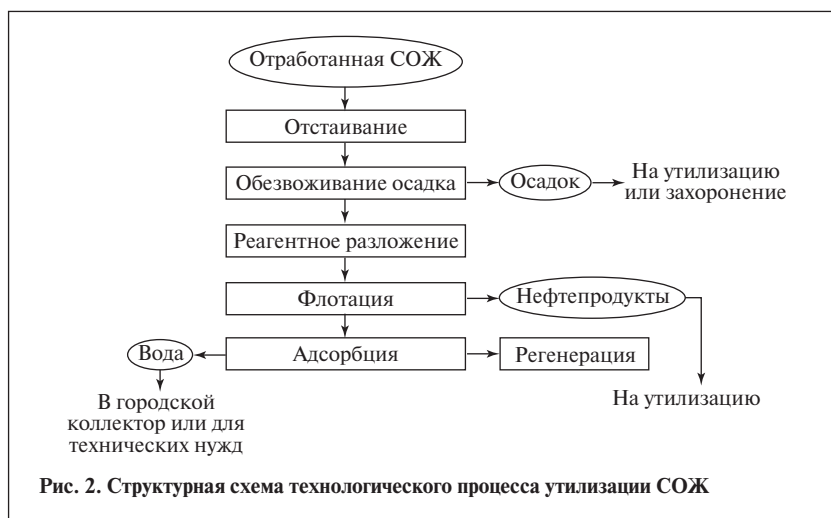


Рис. 2. Структурная схема технологического процесса утилизации СОЖ

40%). Осадок обезвоживается на рамном пресс-филт্রে и далее утилизируется или вывозится на захоронение. Реагентное разложение и обеззараживание СОЖ серной кислотой происходят в реакторе. При биопоражении СОЖ дополнительно обрабатывают техническим средством «Ливадия» [4]. Во флотаторе

извлекаются нефтепродукты, которые в виде концентратов направляются на установку регенерации масла или сжигание [5]. В модуле адсорбции происходит доочистка воды от нефтепродуктов до 0,6–0,8 мг/л. Очищенная вода сбрасывается в городской коллектор или используется для технических нужд. По истечении

срока работы адсорбент направляется на регенерацию.

При использовании предложенной технологии утилизации СОЖ практически исключается образование нефтесодержащих осадков, требующих захоронения. Данная технология внедрена в производство на предприятии ООО НПП «Экопрогресс».

*The sorption properties of diatomite modified with aluminum sulfate are examined. The adsorption capacity with respect to petroleum products and the possibility of regenerating used material are investigated. Technology for utilization of used cutting fluids using modified diatomite was proposed.*

**Key words:** diatomite, modification, adsorption, petroleum products, cutting fluid, technology.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khraisheh M., Ghouti A., Allen S.* — Water Environment Research. — 2004. — V. 76. — N 7. — P. 2655–2663.
2. *Бузаева М.В.* — Известия Самарского научного центра РАН. — 2005. — Т. 2. — С. 256–258.
3. *Булыжев Е.М., Худобин Л.В.* Ресурсосберегающее применение смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке. — М.: Машиностроение, 2004. — 352 с.
4. *Варламова С.И., Кишмов Е.С.* — Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2005. — Вып. 6. — С. 41–43.
5. Пат. 2271384 (РФ).

## Вниманию специалистов!

### НЕФТИ И ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ РОССИИ

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

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

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

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

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

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

Г. Д. Чукин

### НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Предложено новое определение понятий «кислота» и «основание». Обсуждается единая природа неорганических и органических структур. Даны представления о кислотных и основных центрах и их размещении в структуре слоистых металлосиликатов, алюмосиликатных, цеолитных и алюмоникельмолибденовых гетерогенных катализаторах. С физико-химических позиций рассмотрены механизмы реакций расщепления углеводородов в реакциях крекинга, гидрокрекинга, гидрирования и гидрообессеривания, минуя карбоний-ионный механизм.

Книга может быть полезна для студентов и аспирантов химических специальностей, а так же для научных сотрудников, занимающихся катализом.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 112 с.