

Химия и технология топлив и масел

3⁽⁵⁶⁵⁾'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

Альтернативные топлива

- К. Е. Панкин, Ю. В. Иванова, Р. И. Кузьмина, С. Н. Штыков.* 3
Сравнение жидких биотоплив с нефтяными топливами по экологическим характеристикам

ТЕХНОЛОГИЯ

- А. А. Гайле, В. Н. Чистяков, Л. Л. Колдобская, В. В. Колесов.* 7
Получение компонента дизельного топлива экстракционной очисткой легкого газойля замедленного коксования
- В. Г. Рябов, А. С. Ширкунов.* 11
Компаундирование окисленных и неокисленных продуктов переработки нефти — перспективный способ улучшения характеристик дорожных битумов

ХИММОТОЛОГИЯ

- Р. Н. Загидуллин, В. А. Идрисова, Т. Г. Дмитриева, А. Т. Гильмутдинов.* 15
Пакет присадок к альтернативным автомобильным топливам

ИССЛЕДОВАНИЯ

- Ф. И. Самедова, Ю. А. Абдуллаева, Н. Г. Алекперова, Н. М. Вихляева.* 18
Нефть глубоководного месторождения Гонешли
- Т. Н. Шахтактинский, Т. Т. Ярмамедов, А. Д. Эфенди, М. Р. Манафов, И. Г. Меликова, З. А. Зайцева,* 22
Антимикробные свойства модифицированных акрилонитрилом олигомеров пропилена

- С. И. Колесников, В. А. Любименко, М. Ю. Кильянов, И. М. Колесников, В. А. Винокуров, Е. В. Иванов.* 27
Взаимосвязь четкости ректификации и распределения бензола в бензиновых фракциях

- Ц. Г. Цанактсидис.* 32
Регулирование физико-химических характеристик дизельного топлива введением биоорганических соединений

- Ф. Х. Алиева.* 34
Влияние на динамическую вязкость эфиров гексенлянтранной кислоты — основ синтетических масел их химической структуры

- Ю. В. Поконова.* 37
Математическая зависимость сорбционной способности адсорбентов с добавками асфальтитов от их природы и структуры

- Е. Х. Эль-Моссалями, Валид Е. Махмуд, А. Аль-Оваис, Х. М. Арафа.* 41
Получение и исследование влияния наночастиц пентаоксида ванадия на диэлектрическую релаксацию и проводимость переменного тока поливинилового спирта

ЭКОЛОГИЯ

- Цу Чжихуи, Чжао Ёншэн, Чжоу Жуи, Дун Цзунь, Цзяо Лина, Ван Бин, Цзян Хуичжун, Чжен Вэй.* 46
Влияние гранулометрического состава породы и содержания в ней воды на естественную деградацию дизельного топлива в зоне верхних грунтовых вод

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

- Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковинова, Д. Р. Шпербер.* 51
Методы переработки нефтеотходов

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Г. С. Серковская.* 56
Содержание бенз- α -пирена в образцах товарных нефтей

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

3⁽⁵⁶⁵⁾'2011

Редактор

Н. Н. Петрухина

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

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

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

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

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

Contents

CURRENT PROBLEMS

Alternative Fuels

- K. E. Pankin, Yu. V. Ivanova, R. I. Kuz'mina, and S. N. Shtykov.* 3
Comparison of Liquid Biofuels and Petroleum Fuels:
Environmental Properties
-

RESEARCH

- A. A. Gaile, V. N. Chistyakov, L. L. Koldobskaya, and V. V. Kolesov.* 7
Diesel Fuel Production by Extraction Purification
of Light Gasoil from Delayed Coking
- V. G. Ryabov and A. S. Shirkunov.* 11
Compounding of Oxidized and Nonoxidized Products
of Petroleum Processing — a Promising Method
of Improving the Properties of Road Bitumens
-

CHEMMOTOLOGY

- R. N. Zagidullin, V. A. Idrisova, T. G. Dmitrieva, and A. T. Gil'mutdinov.* 15
Additive Package for Alternative Automotive Fuels
-

RESEARCH

- F. I. Samedova, Yu. A. Abdullaeva, N. G. Alekperova,
and N. M. Vikhlyaeva.* 18
Crude Oil from the Guneshli Deep-Water Oil Field

- T. N. Shakhtakhtinskii, T. T. Yarmamedov, A. D. Efendi,
M. R. Manafov, I. G. Melikova, Z. A. Zaitseva.* 22
New Heterogeneous Catalysts for Demercaptanization
of Petroleum and Petroleum Products

- S. I. Kolesnikov, V. A. Lyubimenko, M. Yu. Kil'yanov,
I. M. Kolesnikov, V. A. Vinokurov, and E. V. Ivanov.* 27
Interrelation of Rectification Sharpness and
the Benzene Distribution in Benzene Fractions

- C. G. Tsanaktisidis.* 32
Regulation of the Physical-Chemical Properties
of Diesel Fuel by Introducing Bio-organic Compounds

- F. Kh. Alieva.* 34
Effect of the Chemical Structure of Hexenyl Succinic Acid Esters —
Foundation of Synthetic Oils — on their Dynamic Viscosity

- Yu. V. Pokonova.* 37
Mathematical Dependence of the Sorptivity of Adsorbents
with Asphaltite Addition on their Nature and Structure

- E. H. El-Mossalamy, Waleed E. Mahmoud,
A. Al-Owais and H. M. Arafa.* 41
Synthesis and Effect of Vanadium Pentoxide Nanoparticles
on the Dielectric Relaxation and AC Conductivity of Polyvinyl Alcohol
-

ECOLOGY

- Qu Zhihui, Zhao Yongsheng, Zhou Rui, Dong Jun,
Jiao Lina, Wang Bing, Jiang Huizhong, Zheng Wei.* 46
Effect of Grain Size and Water Content of Rock
on the Natural Attenuation of Diesel Fuel in the Vadose Zone
-

ANALYTICAL REVIEW

- E. R. Shperber, T. N. Bokovikova, and D. R. Shperber.* 51
Methods for Reprocessing Petroleum Wastes
-

BRIEF COMMUNICATIONS

- G. S. Serkovskaya.* 56
Content of benzo- α -pyrene in samples of commercial petroleum

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

Сравнение жидких биотоплив с нефтяными топливами по экологическим характеристикам

Рассмотрены экологические свойства жидкого биотоплива различных видов: биоспиртов, биодизеля и др. Проведено их сравнение с аналогичными свойствами нефтяных топлив.

Показано, что рассматриваемые свойства топлив биологического и нефтяного происхождения значительно различаются.

Ключевые слова: биотопливо, экологические свойства.

Автомобильный транспорт занимает одно из лидирующих мест по загрязнению атмосферы выбросами парниковых газов и токсичных веществ, особенно в крупных городах, где сосредоточено основное количество транспортных средств и появление в воздухе вредных и опасных веществ незамедлительно сказывается на здоровье и самочувствии людей, а также на общем экологическом состоянии городской среды. Для снижения неблагоприятной нагрузки на окружающую среду интенсивно внедряются все более жесткие нормы токсичности топлива и двигателей внутреннего сгорания (ДВС), разрабатываются согласно этим нормам новые типы ДВС, совершенствуются системы подачи топлива и принудительного воспламенения и т. д.

Для выявления преимуществ и недостатков биотоплив в сравнении с топливами нефтяного происхождения рассмотрим их некоторые экологические свойства: токсичность как самого топлива, так и продуктов его сгорания, а также эмиссию диоксида углерода.

Токсичность топлива. К наиболее значимым преимуществам биотоплив относят отсутствие токсического воздействия на окружающую среду и биоразла-

гаемость. Однако внимательное рассмотрение этих свойств биотоплива выявило сложную картину, не позволяющую сделать однозначный вывод о характере его воздействия на окружающую среду. Так, основными элементами санитарного законодательства в Российской Федерации являются предельно допустимая концентрация (ПДК), ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) и ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) веществ в объектах окружающей среды, из которых наиболее значимыми для человека являются воздух и вода, так как они поступают в организм. К сожалению, в научнотехнической литературе не содержатся сведения о ПДК, ОБУВ и ОДУ для заменителей традиционного дизельного топлива, но в соответствующих нормативных документах [1–7] обнаружены их значения для различных жиров (растительного и животного происхождения), синтетических эфиров жирных кислот, спиртов жирного ряда и др. Указанные значения приведены в **табл. 1**.

Анализ данных табл. 1 заставляет усомниться в безопасности воздействия некоторых веществ биологического происхождения на окружающую среду. Так, ПДК метанола и этанола в водах рыбохозяйственного назначения

составляет 0,15 и 0,01 мг/дм³, в то время как ПДК нефтепродуктов — 0,05 мг/дм³, т. е. этанол в 5 раз токсичнее нефтепродуктов. Аналогичная картина наблюдается и для атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, для которых ПДК, ОБУВ и ОДУ нефтепродуктов и спиртов близки или даже ниже, чем у спиртов.

Еще более удивительны данные для растительных и животных жиров, а также эфиров на их основе. Так, максимальная разовая ПДК для эфиров на основе синтетических жирных кислот C₁₁–C₁₅ составляет 5 мг/м³, а для бензина — 900 мг/м³, т. е. для окружающей среды эфиры жирных кислот в 180 раз более вредны, чем бензин. Согласно нормативным документам ПДК нефтепродуктов в водах рыбохозяйственного назначения составляет 0,05 мг/дм³ (для солярового масла — 0,01 мг/дм³), а ПДК гидрогенизированного жира растительного и морских животных — всего 0,01 мг/дм³.

Рассматривая как преимущество биоразлагаемость биотоплива, следует отметить, что гидролиз метиловых эфиров жирных кислот приводит к выделению внутри бактериальной клетки метанола, который, достигнув определенной концентрации, вызывает ее гибель.

Таблица 1

Вещество	Предельно допустимая концентрация			
	в воде		в воздухе	
	рыбохозяйственно-го назначения, мг/дм ³	хозяйственно-питьевого назначения, мг/дм ³	рабочей зоны, мг/м ³	атмосферном населенных мест, мг/м ³
Метанол	0,15	3	15/5	1/0,5
Этанол	0,01	—	2000/1000	5/—
Рыбий жир технический (ГОСТ 1304–76)	0,5	—	—	—
Гидрогенизированный жир растительный и морских животных	0,01	—	—	—
Специальный животный жир	—	—	—	0,2 (ОБУВ)
Легкое талловое масло	0,1	—	—	0,01 (ОДУ) 0,5 (ОБУВ)
Хлопковое масло	—	—	—	0,1 (ОБУВ)
Касторовое масло	—	0,2 (ОДУ)	—	—
Эфиры на основе синтетических жирных кислот C ₁₁ –C ₁₅	—	—	5/—	—
Эфир этиленгликоля и жирных кислот	—	0,7	—	—
Жирные синтетические кислоты C ₁₀ –C ₁₆	—	—	—	0,1 (ОБУВ)
Спирты первичные синтетические (жирные)	0,5	—	—	—
Углеводороды алифатические предельные C ₂ –C ₁₀	—	—	900/300	—
Бензин нефтяной (топливный растворитель)	—	—	300/100	5/1,5
Нефтепродукты	0,05	0,1	—	5
Нефть	—	0,3	—	—
Масло соляровое (смесь углеводородов)	0,01	—	—	—
Масла минеральные нефтяные	—	—	5/—	—
Масло минеральное нефтяное (веретенное, машинное, цилиндрическое и др.)	—	—	—	0,05 (ОБУВ)

Примечания. 1. В числителе — максимальная разовая ПДК, в знаменателе — среднесменная (для атмосферного воздуха населенных мест данный параметр заменен на среднесуточный). 2. Прочерк означает, что ПДК не нормируется. 3. Специальный животный жир представляет собой смесь пальмитиновой (40%), олеиновой (15%) и стеариновой (45%) кислот, ОБУВ указан по стеариновой кислоте. 4. Состав легкого таллового масла, %: высшие жирные кислоты — 58, смоляные кислоты — менее 4, неомыляемые вещества — 35–37, окисленные вещества — 0,2.

Эмиссия диоксида углерода. В процессе полного сгорания моторного топлива органического происхождения образуются только два компонента: диоксид углерода и вода. На оба эти вещества возлагается ответственность за изменение климата на Земле, так как считается, что их присутствие в атмосфере вызывает парниковый эффект. Но эти вещества резко различаются по термодинамическим свойствам: пары воды способны сконденсироваться и уйти из атмосферы, а диоксид углерода, являясь газообразным веществом в более широком диапазоне температур и давлений, остается в атмосфере до тех пор, пока не будет связан

фотосинтезирующими организмами.

В табл. 2 в качестве примера приведены вещества, являющиеся наиболее перспективными заменителями традиционных топлив, данные о массовом содержании в них углерода и водорода, а также отношение числа молекул диоксида углерода к числу молекул воды, образующихся при полном окислении каждого из этих веществ. Последний параметр, на наш взгляд, отражает качественную картину эмиссии диоксида углерода. Для того чтобы проследить ее изменение с изменением состава и строения молекул в табл. 2 дополнительно включены некоторые гомологи и изомеры.

Как видно, с увеличением молекулярной массы органического вещества повышается массовое содержание в нем углерода, в то время как содержание водорода снижается. Так, в случае метана углерод составляет 75% массы молекулы, а в случае эйкозана — 85%. Та же картина наблюдается при переходе от предельных углеводородов к ароматическим: в случае бензола углерод составляет уже 90% массы молекулы. Увеличение содержания углерода приводит к увеличению выхода диоксида углерода при полном сгорании молекулы.

Таким образом, для снижения эмиссии диоксида углерода необходимо использовать низкомо-

лекулярные насыщенные органические соединения. С этой точки зрения метан ($\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0,5$) представляет экологически самую привлекательную альтернативу традиционным видам топлив. Та же картина наблюдается для метанола и этанола, для которых $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ равно соответственно 0,50 и 0,66.

В случае дизельного топлива картина обратная. Так, биодизель имеет по сравнению с традиционным дизельным топливом бóльшую молекулярную массу, но при этом содержит меньше углерода, а значит, эмиссия диоксида углерода при его сгорании должна снизиться. Тем не менее данная картина обманчива, так как снижение доли углерода в молекуле является результатом присутствия атомов кислорода в молекулах жиров и метиловых эфиров жирных кислот. Подсчет отношения $\text{CO}_2 :$

H_2O в данном случае показал не снижение, а небольшой прирост эмиссии диоксида углерода: ~1,08 против ~1 в случае традиционного дизельного топлива. Поэтому если с точки зрения эмиссии диоксида углерода переход к более низкомолекулярному топливу (замена бензина на спирты) оправдан, то замена нефтяного дизельного топлива более высокомолекулярным биодизелем не выдерживает никакой критики. Исходя из изложенного использования топлива растительного происхождения не избавит от проблемы эмиссии диоксида углерода в атмосферу.

Токсичность продуктов сгорания биотоплива. ДВС имеет большое количество различных режимов работы, для которых требуются различный состав топливной смеси и различные режимы принудительного воспламенения и т. п. Наиболее простым способом

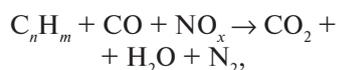
одновременной экономии топлива и снижения токсичности выхлопных газов является использование на всех режимах работы ДВС максимально обедненных топливных смесей [9–11]. Работа двигателя на обедненных смесях в общем и целом остается удовлетворительной, так как это происходит в результате снижения мощности двигателя (поскольку обедненная смесь горит очень медленно, а в предельных случаях вообще перестает воспламеняться от электрической искры), ухудшения запуска холодного двигателя и увеличения эмиссии оксидов азота (поскольку в обедненной смеси содержится избыточное количество кислорода, который в момент вспышки способен окислять находящийся в воздухе азот). Кроме того, на сверхобедненной смеси перестает работать каталитический нейтрализатор, так как

Таблица 2

Вещество	Формула	Мол. масса, г/моль	Содержание, % мас.		$\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$
			углерода	водорода	
Метан	CH_4	16	75	25	0,5
Этан	C_2H_6	30	80	20	0,67
Пропан	C_3H_8	44	81,82	18,18	0,75
Бутан	C_4H_{10}	58	82,75	17,25	0,83
Пентан	C_5H_{12}	72	83,33	16,67	0,85
Гексан	C_6H_{14}	86	83,72	16,28	0,86
Циклогексан	C_6H_{12}	84	87,80	12,20	1
1-Гексен	C_6H_{12}	84	87,71	12,29	1
1-Гексин	C_6H_{10}	82	87,80	12,20	1,2
1,5-Гексадиен	C_6H_{10}	82	87,80	12,20	1,2
Циклогексадиен	C_6H_8	80	90	10	1,5
1,3,5-Гексатриен	C_6H_8	80	90	10	1,5
Бензол	C_6H_6	78	92,31	7,69	2
Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	282	85,10	14,90	0,95
Метанол	CH_3OH	32	37,50	12,50	0,5
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	52,17	13,04	0,67
Бензин (автомобильный)	$\sim\text{C}_8\text{H}_{16}$	~110–120	85,5	14,5	~1
Рапсовое масло	$\text{C}_{57}\text{H}_{102}\text{O}_6$	~882*	77,55	11,56	~1,12
Рапсовое масло триглицерид	$\text{C}_{61}\text{H}_{44}\text{O}_6$	~936*	78,41	11,54	~1,13
МЭГК ^{2*}	$\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_6$	~352*	78,41	12,50	~1,04
МЭРМ ^{3*}	$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{O}_6$	~295*	77,29	11,86	~1,08
Дизельное топливо	$\sim\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	~180–200	87,0	12,6	~1

* Значения мол. массы взяты из работы [8].
^{2*} Метиловый эфир генэкозановой кислоты.
^{3*} Метилвые эфиры рапсового масла.

в принцип его работы заложена группа химических реакций, описываемых общей схемой:



согласно которой наиболее полное сгорание топлива не способствует восстановлению азота из его оксидов.

Токсичность выхлопных газов чаще всего зависит от режима горения топлива при работе ДВС и практически не зависит от самого топлива, конечно же в случае, если в ДВС используется топливо, для которого он был разработан. Все

режимы горения топлива можно условно разделить на нормальные и аномальные. При нормальном режиме горения топливная смесь сгорает без значительной эмиссии C_nH_m и NO_x и без возникновения детонации. К аномальным режимам горения относят работу на топливовоздушной смеси неоптимального состава, при неоптимальном моменте принудительного воспламенения, возникновении детонации при работе ДВС и многие другие.

Токсичность выхлопных газов ДВС не зависит от происхождения топлива, так как любое органиче-

ское топливо можно полностью окислить, но в значительной степени зависит от режима его сгорания. Единственным на сегодня неоспоримым фактом, свидетельствующим в пользу использования биотоплива, является отсутствие в нем серы, поскольку растительные организмы ее практически не усваивают.

Таким образом, при сравнении экологических свойств выяснено, что топлива биологического происхождения в абсолютном большинстве не имеют значительных преимуществ перед топливами нефтяного происхождения.

The environmental properties of different types of liquid biofuels are examined: bioalcohols, biodiesel, and others. They are compared with the same properties of petroleum fuels. It is shown that the properties of biofuels differ considerably from those of petroleum fuels.

Key words: *biofuel, environmental properties.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимые концентрации и ориентировочно безопасные уровни воздействия вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. — М.: ВНИРО, 1999. — 120 с.
2. ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27 апреля 2003 г. Зарегистрировано в Минюсте РФ 19 мая 2003 г. Регистрационный N 4550.
3. ГН 2.1.6.1338–03. Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. — Утв. Главным Государственным санитарным врачом РФ 31 мая 2003 г. Зарегистрировано в Минюсте РФ 11 июня 2003 г. Регистрационный N 4679.
4. ГН 2.1.6.1339–03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. — Утв. Главным Государственным санитарным врачом РФ 21 мая 2003 г. Зарегистрировано в Минюсте РФ 9 июня 2003 г. Регистрационный N 4663.
5. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — Утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 г. Зарегистрировано в Минюсте РФ 19 мая 2003 г. Регистрационный N 4568.
6. ГН 2.2.5.1314–03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — Утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 г. Зарегистрировано в Минюсте РФ 19 мая 2003 г. Регистрационный N 4552.
7. ГН 2.1.5.1316–03. Ориентировочные допустимые уровни химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 г. Зарегистрировано в Минюсте РФ 19 мая 2003 г. Регистрационный N 4557.
8. Семенов В. Г., Зипченко А. А. — ХТТМ. — 2005. — №1. — С. 29–35.
9. Кульчицкий А. Р. Токсичность автомобильных и тракторных двигателей: Учебное пособие. — М: ООО «Академический проект», 2004. — 400 с.
10. Марков В. А., Баширов Р. М., Габитов И. И. Токсичность отработавших газов дизелей. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. — 376 с.
11. Грехов Л. В. Топливная аппаратура дизелей с электронным управлением: Учебно-практическое пособие. — М.: Легион-Автодата, 2003. — 176 с.

А. А. Гайле, В. Н. Чистяков, Л. Л. Колдобская, В. В. Колесов
Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
ООО «Компания нефти и газа»

Получение компонента дизельного топлива экстракционной очисткой легкого газойля замедленного коксования

Исследована одноступенчатая экстракция сероорганических соединений, ароматических углеводородов и смол из легкого газойля замедленного коксования с использованием в качестве экстрагентов N,N-диметилформамида, N-метилпирролидона и фенола с 8% мас. воды. С учетом физико-химических свойств и выхода полученных рафинатов в качестве наиболее эффективного экстрагента для получения компонента дизельного топлива выбран безводный диметилформамид.

Ключевые слова: легкий газойль замедленного коксования, одноступенчатая экстракционная очистка, экстрагенты N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон, фенол, компонент дизельного топлива.

Все возрастающая потребность в дизельном топливе, практически удвоившаяся в период с 1980 по 1990 г., и продолжающаяся дизелизация автопарка в 2000-е годы обусловлены повышенными (на 25–30%) экономичностью и КПД дизельного двигателя по сравнению с карбюраторным [1]. Однако удовлетворение возросшего спроса на дизельные топлива осложнено рядом факторов [2]:

- ростом потребления авиационного керосина и снижением в связи с этим отбора дизельных фракций из нефти;

- увеличением производства зимнего дизельного топлива, что приводит к снижению температуры конца кипения дизельных фракций и уменьшению выхода дизельного топлива на 30–40% от потенциального содержания в нефти;

- выделением жидких *n*-парафинов из прямогонной фракции 200–320°C адсорбцией на цеолитах; эти парафины ранее использовали как сырье для микробиологической промышленности, а в настоящее время используют, в частности, в ООО «КИНЕФ»

для производства поверхностно-активных веществ.

В связи с постоянным ужесточением требований к содержанию серы в дизельных топливах с учетом низкой способности гомологов дибензотиофена к гидрогенолизу [3] приходится температуру конца кипения направляемых на гидроочистку дизельных фракций снижать с 360–370 до 330–340°C, что также приводит к сокращению ресурсов дизельного топлива [4]. Это обусловлено температурами кипения дибензотиофена (333°C) и метилдибензотиофенов (335–362°C) в нормальных условиях [5].

Компенсация выработки дизельных топлив может быть достигнута как в сфере их производства, так и в сфере их применения. Повышение отбора светлых нефтепродуктов от потенциала при перегонке нефти до 95–98% возможно в результате реконструкции установок АВТ. Увеличение выработки дизельного топлива может быть достигнуто также при углублении переработки нефти в результате ввода мощностей по гидрокрекингу вакуумного газойля, каталитическому крекингу, за-

медленному коксованию, термическому крекингу. Однако во всех этих процессах, за исключением гидрокрекинга, получаемые дистилляты содержат в значительном количестве непредельные углеводороды, склонные к окислительным и полимеризационным процессам, приводящим к образованию смолистых продуктов и осадков.

В дизельных топливах, особенно в содержащих вторичные дистилляты, при хранении и эксплуатации под действием растворенного кислорода накапливаются продукты окисления (гидропероксиды, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты), которые вступают в реакции уплотнения (этерификации, конденсации, полимеризации) с образованием высокомолекулярных соединений, смол, осадков.

Осадки загрязняют топливные фильтры и отрицательно влияют на работу топливных насосов высокого давления. При работе двигателя смолы отлагаются на горячих поверхностях распылителей форсунок и впускных клапанов, что приводит к неравномерной подаче топлива и вследствие этого

к увеличению дымности и токсичности отработавших газов при повышенном расходе топлива. Из-за закоксованности форсунок содержание углеводородов в отработавших газах может увеличиваться в 2 раза, твердых частиц — в 1,5 раза, оксида углерода — на 30% [2].

Продукты вторичных процессов отличаются высоким содержанием углеводородов, но часто и ароматических, и гетероатомных соединений.

Азоторганические соединения, особенно пиррол и его гомологи, содержание которых в легком газойле замедленного коксования возрастает вследствие термического разложения порфириновых оснований, являются сильными промоторами смоло- и осадкообразования [2]. В то же время азотсодержащие ароматические соединения наиболее легко экстрагируются полярными растворителями — акцепторами π -электронов [6].

В несколько меньшей степени, но достаточно эффективно экстрагируются полярными растворителями гомологи тиофена, бензотиофена, дибензотиофена и полициклические ароматические углеводороды [6, 7]. Сероорганические соединения насыщенного характера (диалкилсульфиды, тиацикланы) хорошо экстрагируются протонодонорными экстрагентами, в частности фенолом [8, 9].

Цель данной работы — повышение термоокислительной стабильности и облагораживание легкого газойля замедленного коксования (снижение содержания смол, диеновых и ароматических углеводородов, азот- и сероорганических соединений, осветление, повышение цетанового индекса) методом одноступенчатой экстракции, обоснование выбора эффективного полярного растворителя для процесса облагораживания

и установление возможности использования полученного рафината в качестве компонента дизельного топлива.

Физико-химические характеристики исследуемого газойля приведены в **табл. 1**. Как видно, по основным показателям газойль соответствует требованиям к печному топливу. Однако темно-коричневый цвет свидетельствует о высоком содержании в нем смол. Кроме того, он характеризуется по сравнению с дизельным топливом высоким содержанием серы, сульфидующихся соединений и иодным числом, невысоким цетановым индексом (ЦИ). Последний рассчитывали по формуле [10]:

$$\text{ЦИ} = 454,74 - 1641,416\rho_4^{15} + 774,74(\rho_4^{15})^2 - 0,55t_{50} + 97,803(\lg t_{50})^2,$$

где ρ_4^{15} — плотность при 15°C; t_{50} — температура выкипания 50% об. фракции при атмосферном давлении, °C.

Для выбора эффективного экстрагента, повышающего качество исследуемого газойля до уровня компонента дизельного топлива, были проведены опыты одноступенчатой экстракционной очистки его апротонными селективными растворителями — безводными N,N-диметилформамидом (ДМФА) и N-метилпирролидоном, а также протонодонорным растворителем — фенолом с 8% мас. воды, проявившим высокую эффективность при обессеривании дизельной фракции южноузбекских нефтей. Результаты опытов приведены в **табл. 2**.

Как видно, при использовании ДМФА с повышением отношения экстрагент : сырье выход рафината снижается, а основные показатели его качества (плотность, показатель преломления, кинематическая вязкость, содержание серы и сульфидующихся соединений) улучшаются, цвет рафината становится более светлым — из-

Таблица 1

Показатели	Норма по ТУ	Фактические данные
Фракционный состав, °C		
н.к.	—	171
10%, не ниже	160	202
50%	—	262,5
90%, не выше	360	334
Показатель преломления n_D^{20}	—	1,4742
Плотность при 20°C, кг/м ³	Не нормируется	837
Вязкость при 20°C, мм ² /с	8	3,85
Температура, °C		
вспышки (в закрытом тигле), не ниже	45	66
застывания (в зимний период), не выше	—15	—15
Содержание		
серы, % мас.	1,5	0,97
сульфидующихся соединений		
% об.	—	27,5
% мас.	—	29,0
Иодное число, г I ₂ /100 г	—	19,2
Цетановый индекс	—	49,5
Цвет	—	Темно-коричневый

Таблица 2

Показатели	Экстракция легкого газойля замедленного коксования при 20°C						
	N,N-диметилформамидом при объемном отношении экстрагент : сырье			фенолом с 8% мас. воды при объемном отношении экстрагент : сырье			N-метилпирролидоном при объемном отношении экстрагент : сырье 0,5:1
	0,5:1	0,75:1	1:1	0,5:1	0,75:1	1:1	
Массовое отношение экстрагент : сырье	0,57:1	0,85:1	1,13:1	0,64:1	0,94:1	1,25:1	0,61:1
Выход							
рафинатной фазы							
% об.	58,7	49,2	42,3	61,3	51,2	44,0	60,0
% мас.	55,9	46,1	39,3	56,3	45,6	38,2	55,4
рафината (на сырье)							
% об.	80,0	78,0	76,5	86,0	85,0	83,0	80,0
% мас.	78,4	76,2	74,7	85,3	83,3	80,9	76,7
Плотность рафината при 20°C, кг/м ³	819	818	817	828	820	816	812
Показатель преломления при 20°C, n_D^{20}	1,4635	1,4622	1,4611	1,4668	1,4646	1,4628	1,4630
Вязкость при 20°C, мм ² /с	3,05	3	2,9	3,15	2,9	2,7	3
Содержание сульфидирующихся соединений							
в рафинате							
% об.	20	18	16	23	21	20	19
% мас.	22	20	18	25	23	22	21
в экстракте, % мас.	54,4	57,8	61,5	52,2	58,9	60,5	69,1
Содержание серы, % мас.							
в рафинате	0,54	0,52	0,50	0,69	0,60	0,54	0,51
в экстракте	2,53	2,41	2,36	2,59	2,81	2,90	2,48
Степень извлечения соединений, % мас.							
сульфидирующихся	40,5	47,4	53,6	25,2	33,9	38,0	55,5
сероорганических	56,3	59,1	61,5	39,2	48,4	54,4	59,6

меняется от темно-коричневого до желтого.

Содержание ДМФА в рафинатной фазе составляет около 10–11% мас., причем при многоступенчатой очистке оно должно уменьшиться с учетом более глубокой очистки от ароматических и гетероатомных соединений, в которых ДМФА хорошо растворим.

Обводненный фенол был взят в том же объемном и в большем массовом отношении к сырью в связи с тем, что фенол имеет более высокую плотность, чем ДМФА. Несмотря на это, содержание серы в рафинате при фенольной очистке снизилось меньше, что свидетельствует о преобладании в легком газойле замедленного коксования не тиациклов и диалкилсульфидов, эффективно экстрагирующихся протонодонорными растворителями в результате образования

водородной связи благодаря неподеленным электронным парам на атоме серы, а тиофеновой серы. Показатель преломления рафинатов при фенольной очистке также несколько выше, чем при экстракции ДМФА при таком же объемном отношении к сырью. Следовательно, и смолы с полициклическими ароматическими соединениями, имеющие высокие значения n_D^{20} , лучше удаляются с использованием ДМФА. Преимущество фенольной очистки газойля — более высокий выход рафината, что можно объяснить обводненностью фенола.

Качество рафината, полученного при одноступенчатом экстрагировании нежелательных примесей с использованием безводного N-метилпирролидона при объемном отношении к сырью 0,5:1, выше, чем при очистке фенолом и ДМФА. Однако по

сравнению с последним все показатели с N-метилпирролидом лучше, но не очень значительно. Недостаток N-метилпирролидона по сравнению с ДМФА — опасность его «замасливания» при низкой температуре начала кипения газойля в связи с образованием гомогенных азеотропных смесей N-метилпирролидона с близкикопящими ароматическими и гетероатомными соединениями.

С учетом изложенного в качестве экстрагента для очистки легкого газойля замедленного коксования многоступенчатой противоточной экстракцией был выбран безводный N,N-диметилформамид. Добавление к нему воды привело бы к повышению выхода рафината, но и одновременно к снижению его качества, а также к опасности гидролиза ДМФА при регенерации и к коррозии оборудования.

One-step extraction of organosulfur compounds, aromatic hydrocarbons, and resins from delayed-coking light gasoil using as the extractant N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, and phenol with 8 wt% water is investigated. On the basis of the physical-chemical properties and the yield of the raffinates obtained, water-free dimethylformamide was chosen as the most effective extractant for obtaining diesel fuel.

Key words: *delayed-coking light gasoil, one-step extraction purification, extractants N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, phenol, diesel fuel.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митусова Т. Н., Энглин Б. А., Пережигина И. Я. Оптимизация качества нефтяного топлива с целью расширения его ресурсов. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. — Вып. 2. — 75 с.
2. Курамшин Э. М., Сайфуллин Н. Р., Имашев У. Б. Термоокислительная стабильность дизельных топлив. — М.: Химия, 2001. — 230 с.
3. Материалы семинара фирмы «Аксенс» по нефтепереработке, Москва, 27–28 марта 2002 г.
4. Stratiev D., Ivanov A., Jelyaskova M. — Oil Gas — Eur. Mag. — 2004. — V. 30. — N 4. — P. 188–192.
5. Шифлет У. К., Кренцке Л. Д. — Нефтегазовые технологии. — 2002. — № 3. — С. 105–106.
6. Гайле А. А., Костенко А. В., Семенов Л. В. и др. — Журнал прикладной химии. — 2005. — Т. 78. — № 9. — С. 1428–1432.
7. Гайле А. А., Залищевский Г. Д., Семенов Л. В. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2004. — № 1. — С. 23–27.
8. Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колесов В. В. и др. — Журнал прикладной химии. — 2010. — Т. 83. — № 3. — С. 465–474.
9. Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колдобская Л. Л. и др. — Там же. — С. 475–478.
10. Данилов А. М. Введение в химмотологию. — М.: Техника, 2003. — 464 с.

Вниманию специалистов!

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

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

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

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

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

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.

Компаундирование окисленных и неокисленных продуктов переработки нефти — перспективный способ улучшения характеристик дорожных битумов

Обоснована необходимость постоянного повышения качества дорожных битумных вяжущих. Показано, что применение принципа компаундирования как при подготовке сырья для производства дорожных битумов, так и при получении товарных битумов путем смешения окисленных продуктов с высококипящими компонентами позволяет повысить качество битумных вяжущих в результате направленного регулирования их химического состава.

Установлено, что смесь окисленного битума и высококипящих продуктов переработки нефти может быть оптимальной нефтяной основой для получения высококачественных полимербитумных вяжущих.

Ключевые слова: дорожные битумные вяжущие, компаундирование, полимерные модификаторы, полимербитумные вяжущие.

Увеличение интенсивности дорожного движения, особенно ускорившееся в последнее десятилетие, обуславливает повышенные требования к качеству дорожного покрытия и сроку его службы. Помимо этого, во многих регионах России установлены гарантийные сроки эксплуатации дорог, которые также заставляют строителей обращать пристальное внимание на прочность и долговечность дорожного полотна.

Основным материалом для строительства верхних слоев большей части автомобильных дорог является асфальтобетон, прочностные характеристики которого в значительной степени определяются качеством используемого при его изготовлении битумного вяжущего.

Сложившиеся условия обуславливают непрерывное ужесточение требований к характеристикам дорожного битумного вяжущего. Поэтому битумы, производимые традиционным в России методом окисления, уже далеко не всегда удовлетворяют

требованиям потребителя. Это связано и с возросшей за последние 10–15 лет долей перерабатываемых парафинистых нефтей, нестабильностью свойств поступающего на окисление сырья, что также затрудняет получение высококачественных окисленных битумов [1].

Одним из перспективных направлений повышения качества битумных вяжущих является компаундирование, широко применяемое для регулирования характеристик моторных топлив и смазочных масел [1, 2]. Использование принципа компаундирования для стабилизации и коррекции состава и свойств сырья установок окисления позволяет получать продукт, по комплексу характеристик значительно превосходящий битум, получаемый окислением чистого гудрона. Поэтому данный метод подготовки сырья продолжительное время с успехом применяется на многих нефтеперерабатывающих заводах России: в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», ОАО

«Новокуйбышевский НПЗ», ОАО «ТАИФ-НК» и др. [3, 4].

Однако обеспечение требуемых характеристик производимых товарных битумов регулированием их химической структуры на стадии подготовки сырья имеет и недостатки. В частности, чрезмерное увеличение содержания в сырьевой смеси слюпа, менее склонного к окислению из-за высокой доли парафино-нафтеновых углеводородов, может привести к повышению удельного расхода воздуха и продолжительности процесса окисления. Могут также увеличиться потери сырья с газами окисления и отгоном (черным соляром) [5].

Более перспективным способом формирования оптимального химического состава и, следовательно, физико-механических свойств товарных битумов является компаундирование окисленного битума и неокисленных высококипящих нефтепродуктов, направленное на достижение оптимального комплекса свойств дорожного вяжущего.

Существенное изменение характеристик получаемого компаундированием вяжущего связано со значительными различиями в групповом углеводородном составе используемых при компаундировании тяжелых продуктов различных процессов нефтепереработки, что обеспечивает целенаправленное воздействие на конкретные характеристики вяжущего. Например, в работах Р. Б. Гуна, И. Б. Грудникова и др. [6, 7] отмечается, что уменьшение содержания ароматических углеводородов и смол в битуме и, соответственно, увеличение содержания парафино-нафтеновых углеводородов снижает растворимость дисперсной фазы (ассоциатов асфальтенов) в дисперсионной среде (мальтеновой части), что, в свою очередь, приводит к уменьшению лиофильности системы, укрупнению частиц дисперсной фазы и переходу битума к более структурированной системе геля. Данный переход обуславливает расширение интервала пластичности битума и снижение крутизны его вязкостно-температурной зависимости, т. е. приводит к улучшению свойств вяжущего по данным показателям.

Варьирование содержания в битуме парафино-нафтеновых и моноциклических ароматических углеводородов позволяет воздействовать на его низкотемпературные свойства. Кроме того, наличие в продукте неокисленных компонентов, содержащих нативные основные соединения, приводит к улучшению адгезии битума к минеральным наполнителям кислого характера и увеличивает его стойкость против старения [8].

Таким образом, при правильном подборе компонентов сырья можно добиться повышения качества битумов по целому ряду показателей. Помимо того, поскольку при получении компаундированных битумов лишь часть сырья подвергается окислению, уменьшаются удельные затраты на производство битума и выбросы вредных газов окисления.

В качестве неокисленных компонентов компаундированных битумов можно использовать гудрон, асфальт деасфальтизации гудрона, затемненный вакуумный дистиллят (слоп), экстракт селективной очистки остаточных масел, тяжелый газойль термического крекинга (ТГТК) и вы-

сокипящие продукты других процессов переработки нефти.

Результаты разработки рецептур компаундированных дорожных битумов приведены в табл. 1 [9]. Все битумы были получены на основе нефтепродуктов, произведенных в ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез». Качество полученных битумов соответствует требованиям ГОСТ 22245–90 к марке БНД 90/130: температуры размягчения и хрупкости – соответственно не менее 43 и не более –17°C; пенетрация при 25 и 0°C – соответственно 91–130 и не менее 28 (0,1 мм); дуктильность при 25 и 0°C – соответственно не менее 28 и 65 см.

Полученные данные свидетельствуют, в частности, о существенно улучшенных низкотемпературных свойствах (температуре хрупкости и пенетрации при 0°C) компаундов, содержащих в составе слоп, экстракт селективной очистки остаточных масел или ТГТК. Помимо того, видно, что высоковязкий гудрон может быть использован для регулирования пластичности окисленного битума до необходимого уровня, в частности до пластичности, соответствующей марке БНД 90/130, без ухудшения

Таблица 1

Состав компаунда, % мас.	Температура, °C		Пенетрация, 0,1 мм		Дуктильность, см	
	размягчения	хрупкости	при 25°C	при 0°C	при 25°C	при 0°C
<i>Образцы, полученные на основе окисленного битума марки БН 70/30</i>						
БН 70/30 – 70, асфальт – 6, слоп – 24	46,0	–	110	51	>100	6,0
БН 70/30 – 65, асфальт – 14, слоп – 21	45,0	–	117	50	66	6,0
БН 70/30 – 72, асфальт – 8, ТГТК – 2, слоп – 18	46,5	–33,5	112	41	80	4,5
БН 70/30 – 68, асфальт – 16, ТГТК – 4, слоп – 12	47,5	–30,5	100	39	99	4,0
БН 70/30 – 68, асфальт – 16, экстракт – 4, слоп – 12	47,0	–29,5	115	43	>100	5,0
<i>Образцы, полученные на основе битума марки БНД 60/90 (I)</i>						
Исходный битум	50,0	–26,5	74	36	70	3,5
БНД 60/90 – 85, гудрон* – 15	45,5	–26,0	106	45	>150	4,5
БНД 60/90 – 80, гудрон – 20	44,0	–26,5	117	46	>150	4,5
<i>Образцы, полученные на основе битума марки БНД 60/90 (II)</i>						
Исходный битум	47,5	–27,5	79	36	>150	3,5
БНД 60/90 – 90, гудрон – 10	45,5	–28,0	107	37	>150	4,5
БНД 60/90 – 85, гудрон – 15	44,5	–28,5	128	40	>150	4,5
<i>Образцы, полученные на основе битума марки БН 70/30</i>						
Исходный битум	80,0	–15,5	25	19	3	1,0
БН 70/30 – 45, гудрон – 55	44,0	–25,0	113	45	134	6,0

* Здесь и далее условная вязкость при 80°C – 164 с.

Таблица 2

Состав ПБВ, % мас. (содержание модификатора дано сверх нефтяной части)	Температура, °С		Пенетрация, 0,1 мм		Дуктильность, см		Эластичность, %	
	размягчения	хрупкости	при 25°С	при 0°С	при 25°С	при 0°С	при 25°С	при 0°С
БН 70/30 – 40, асфальт – 48, экстракт – 12, «Kraton D1101» – 3	66	–42	105	62	63	86,0	93	75
БНД 60/90 – 70, слоп – 10, «Kraton D1101» – 2,8	53	–32	100	48	64	27,0	92	76
БНД 90/130 – 70, асфальт – 30, «Elvaloy 4170 RET» – 0,75	54	–25	101	38	103	7,0	59	33
БНД 60/90 – 70, асфальт – 27, экстракт – 3, «Elvaloy 4170 RET» – 0,7	53	–30	117	41	111	7,5	70	36
<i>Требования СТО 00148636-019–2008 ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез» на ПБВ с добавкой «Elvaloy 4170 RET»</i>								
ПБВЭ 90/130	≥51	Не выше –25	91–130	≥30	≥65	≥4,5	–	–
<i>Требования ГОСТ Р 52056–2003 на ПБВ с модификаторами типа СБС</i>								
ПБВ 90	≥51	Не выше –25	≥90	≥40	≥30	≥15,0	≥85	≥75

низкотемпературных свойств и дуктильности вяжущего.

Радикальным средством воздействия на целый комплекс характеристик дорожного битума является введение в него специальных структурообразующих добавок — полимерных модификаторов. Подобные добавки повышают термостойкость продукта, расширяют интервал его пластичности и увеличивают эластичность, что в свою очередь улучшает стойкость асфальтобетона к колееобразованию и появлению трещин, а значит, повышает долговечность дорожного полотна. Битумы, полученные с использованием таких модификаторов, получили название полимербитумных вяжущих (ПБВ) [1, 10]. Помимо того отмечено, что некоторые модификаторы, в частности, полимерная добавка СБС-типа «Kraton D1101», могут также повышать стойкость битума против старения.

В то же время, одной из отрицательных сторон использования данного метода улучшения качества дорожных битумных вяжущих является относительно высокая стоимость полимерных модификаторов и, соответственно, удорожание производимого продукта.

Важно также отметить, что эффективность воздействия того или иного полимера на свойства битума

в значительной степени определяется структурно-групповым составом исходной нефтяной основы. В связи с этим, поиск оптимального состава нефтяной основы, позволяющей добиться наибольшего положительного изменения свойств вяжущего при минимальной концентрации добавки, является весьма актуальной задачей.

Проведенные исследования показали, что пенетрация и дуктильность вяжущих, получаемых на основе чистых окисленных битумов, зачастую очень низкие. Эластичность таких вяжущих также недостаточна.

Применение в качестве нефтяной основы остаточных битумов требует введения большого количества полимера (5% мас. и более в расчете на нефтяную основу). Это вызвано, в первую очередь, низкой температурой размягчения исходного остаточного битума. В связи с высокой стоимостью полимерных модификаторов, данный вариант производства модифицированных битумов с экономической точки зрения нецелесообразен.

Оптимальной основой для получения высококачественных ПБВ являются компаундированные битумы. Это связано в том числе с тем фактом, что модификаторы определенных типов более эффективно воздействуют

на свойства вяжущего при правильно подобранном групповом углеводородном составе битумной основы, регулирование которого без использования принципа компаундирования крайне затруднительно. В частности, для полимеров СБС-типа предпочтительна битумная основа, обогащенная ароматическими углеводородами.

Характеристики ряда ПБВ, полученных на компаундированной нефтяной основе, представлены в табл. 2. Видно, что при приготовлении ПБВ на компаундированной битумной основе можно добиться весьма высоких качественных характеристик продукта, в особенности дуктильности и температуры хрупкости, даже при относительно низком содержании модификатора.

Таким образом, выполненные исследования позволяют заключить, что компаундирование обеспечивает существенное улучшение характеристик как традиционных вязких нефтяных дорожных битумов, так и ПБВ одновременно со снижением их себестоимости. Применение таких вяжущих в дорожном строительстве, несомненно, положительно скажется на качестве асфальтобетона и, следовательно, на продолжительности межремонтной эксплуатации дорожного полотна.

The need for constantly increasing the quality of road bitumen binders is substantiated. It is shown that the use of the principle of compounding both in preparing initial materials for the production of road bitumens and in obtaining commercial bitumens by mixing oxide products with high-boiling components permits increasing the quality of bitumen binders as a result of directed regulation of their chemical composition. It is established that a mixture of oxidized bitumen and high-boiling products of petroleum processing can be an optimal petroleum base for obtaining high-quality bitumen polymer compounds.

Key words: road bitumen binders, compounding, polymer modifiers, bitumen polymer binders.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреев А. А. — В кн.: Сборник докладов III Всероссийской научно-производственной конференции по проблемам производства и применения битумных материалов. — Пермь, 23–24 октября 2007 г. — С. 35–47.
2. Гуреев А. А., Сомов В. Е., Луговской А. И. и др. — ХТГМ. — 2000. — № 2. — С. 49–51.
3. Бабынин А. А., Тюнин М. И., Ахматдинов Ш. Т. — В кн.: Сборник докладов III Всероссийской научно-производственной конференции по проблемам производства и применения битумных материалов. — Пермь, 23–24 октября 2007 г. — С. 198–199.
4. Коновалов А. А., Андреев А. Ф. — В кн.: Сборник тезисов докладов III Всероссийской научно-производственной конференции по проблемам производства и применения битумных материалов. — Пермь, 2007. — С. 313.
5. Ведерников О. С., Ширкунов А. С., Кудинов А. В. и др. — Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. — 2009. — № 3. — С. 109–115.
6. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. — М.: Химия, 1973. — 432 с.
7. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. — М.: Химия, 1983. — 192 с.
8. Грудников И. Б. — ХТГМ. — 1990. — № 8. — С. 12–14.
9. Рябов В. Г., Ширкунов А. С., Кудинов А. В. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — № 8. — С. 26–30.
10. Белоконь Н. Ю., Васькин А. В., Сюткин С. Н. — Там же. — 2000. — № 1. — С. 72–74.

19 февраля 2011 года исполнилось 60 лет Валерию Германовичу Рябову — профессору, доктору технических наук, декану химико-технологического факультета, заведующему кафедрой химической технологии топлива и углеродных материалов Пермского государственного технического университета.

В. Г. Рябов родился в г. Лысьва Пермской области. В 1973 г. окончил Пермский политехнический институт по специальности «химическая технология переработки нефти и газа». В 1973–1976 гг. работал инженером химиком-технологом на заводе им. Я. М. Свердлова. С 1976 г. профессиональная деятельность В. Г. Рябова связана с Пермским государственным техническим университетом, где он прошел путь от старшего инженера-исследователя (1976 г.) до одного из ведущих преподавателей, доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой химической технологии топлива и углеродных материалов (с 1983 г.), декана химико-технологического факультета (с 2000 г.).

Направление научной деятельности В. Г. Рябова связано с разработкой способов интенсификации жидкофазных процессов нефтепереработки и нефтехимии на основе коллоидно-химических подходов, в частности, воздействием на гетерогенные системы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Им выполнен целый комплекс исследований влияния ПАВ различных классов на физико-химические свойства компонентов ряда жидкофазных гетерогенных систем и установлены закономерности, определяющие зависимость изменения физико-химических свойств отдельных компонентов и технологических характеристик жидкофазных процессов от введения в систему ПАВ.

В течение многолетней активной творческой работы как педагога и руководителя кафедры и факультета Пермского государственного технического университета В. Г. Рябов внес значительный вклад в интенсификацию процессов промышленной подготовки нефти, нефтепереработки и нефтехимии, за что награжден отраслевой наградой Министерства образования и науки РФ «Почетный работник высшего профессионального образования РФ» (2006 г.) и Почетной грамотой Министерства промышленности и энергетики РФ (2011 г.).

*Редколлегия журнала "Химия и технология топлив и масел"
сердечно поздравляет
Валерия Германовича Рябова с 60-летием
и желает ему крепкого здоровья, счастья и
дальнейших успехов в профессиональной деятельности.*

Р. Н. Загидуллин, В. А. Идрисова, Т. Г. Дмитриева, А. Т. Гильмутдинов

Институт прикладных исследований (г. Стерлитамак),
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Пакет присадок к альтернативным автомобильным топливам

Приведены результаты исследований, направленных на улучшение ряда эксплуатационных свойств, в том числе экологических, автомобильных бензинов введением кислородсодержащих компонентов, в первую очередь алифатических спиртов — метанола и этанола, а также на снижение коррозионной агрессивности спиртосодержащих топлив.

На основе доступного сырья разработаны ингибиторы коррозии, противоизносные присадки и деактиватор металла, составляющие пакет присадок, способный повысить эффективность применения бензино-спиртовых топливных композиций.

Ключевые слова: автомобильные бензины, алифатические спирты, вода, коррозия, ингибиторы коррозии, антиокислитель, деактиватор.

Многие крупные автомобильные компании, особенно в последние годы, заняты поиском решения проблемы, связанной с экологичностью работы двигателя. Дело в том, что бензино-воздушная смесь, воспламенение и сгорание которой длится тысячные доли секунды, к такому быстрому процессу недостаточно подготовлена. В смеси остаются газы от предыдущего цикла, препятствующие доступу кислорода к частицам топлива; кроме того, не удается добиться ее идеального перемешивания. В результате не все топливо окисляется до конечных продуктов и вместе с выхлопными газами в атмосферу выбрасываются сажа, аэрозоли масла и несгоревшего топлива, продукты изнашивания двигателя.

Реальный экологический эффект может быть получен при широком применении в составе автомобильных бензинов высокооктановых кислородсодержащих добавок — оксигенатов: метил-*трет*-бутилового и этил-*трет*-бутилового эфиров, метанола, этанола. Эти добавки способствуют как повышению октанового числа бензинов, так и снижению содержания токсичных углеводородов и монооксида углерода в

выхлопных газах. Наиболее перспективной октаноповышающей добавкой являются алифатические спирты. К их преимуществам следует отнести высокую детонационную стойкость, низкую токсичность, возможность производства из возобновляемых источников сырья.

Цель данной работы — исследование свойств бензино-спиртовых смесей (БСС) в присутствии воды и создание на основе этих смесей стабильных перспективных автомобильных топлив. Вода в данном случае выполняет функцию антидетонационной добавки, подавляет неуправляемое воспламенение рабочей смеси, снижает температуру в камере сгорания, токсичность отработавших газов и пожароопасность. В результате испарения воды и образующихся пузырьков пара происходят микровзрывы, которые способствуют более интенсивному смешению топлива с воздухом и его более полному сгоранию.

Однако при хранении и в процессе эксплуатации альтернативные топлива соприкасаются с различными металлами, многие из которых оказывают каталитическое действие на их окисляемость. Так, при постоянном контакти-

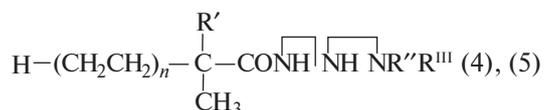
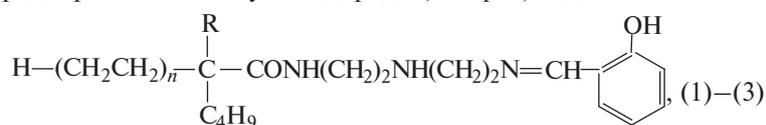
ровании с медной и стальной поверхностями резко увеличивается кислотность топлива и содержание в нем фактических смол, что приводит его в негодное для использования состояние. Наличие воды в составе БСС обуславливает ее коррозионную агрессивность. Электрохимическая коррозия протекает по схеме:



В данном случае катион металла вступает в связь не с окислителем, а с другим компонентом коррозионной среды (водой), способным сольватировать катионы [1, 2].

В качестве ингибиторов коррозии и противоизносных присадок были синтезированы производные амидов карбоновых кислот на основе доступного сырья, вырабатываемого на нефтехимических предприятиях г. Стерлитамака [3]. Для повышения антикоррозионной эффективности нами в качестве кислоты были использованы фракции высших изомерных α -разветвленных монокарбоновых кислот (ВИК). Реакцию диэтилентриамин с ВИК проводили при температуре 130–140°C с последующей конденсацией полученного амида с салициловым альдегидом (при-

содка I) или нитрилом акриловой кислоты (присадка II) при температуре 60–80°C с последующим повышением температуры до 120–150°C в среде ароматических углеводов, спирта, воды или их смеси:



где R – CH₃, n=0–2 (1); R – C₂H₅, n=0–3 (2); R – C₄H₉, n = 7–10 (3); R' – CH₃, n = 0–2, R'' – H, R^{III} – CH₂CH₂CN (4); R' – C₄H₉, n = 7–10, R'' и R^{III} – CH₂CH₂CN (5).

На ИК-спектрах полученных амидокислот присутствуют полосы поглощения при 1640–1680 см⁻¹, характерные для группировки NH–CO, на ИК-спектрах функциональных групп – полосы поглощения при 1220 см⁻¹ (OH) и 2230 см⁻¹ (CN), характерные соответственно для гидроксила фенола и нитрильных групп.

Синтезированные соединения были испытаны в качестве ингибиторов коррозии конструкционных материалов в бензине А-76 и бензино-метанольной смеси (БМС), содержащей, % мас.: бензина – 85, метанола – 14,95 и воды – 0,05. В термостат с обогревом помещали пробирку емкостью 100 мл и заполняли ее испытуемой композицией. Затем в пробирку помещали пластины с помощью муфты и опускали барботер для подачи воздуха. После этого пробирку соединяли с шариковым холодильником. Испытания проводили в следующих условиях: расход воздуха – 3 л/ч; температура – 20–80°C; длительность опыта – 8 ч.

Пластины (образцы) для испытания подготавливали согласно ГОСТ 9.506–87: обезжиривали ацетоном, сушили в термостате при температуре 80–100°C, охлаждали в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах с точностью до ±0,0002 г.

Об антикоррозионных свойствах топлив с присадками судили по потере массы (г/м²) пластин за время испытания. В табл. 1 приведены сравнительные данные об антикоррозионной эффективности синтезированных присадок и известной присадки – дисалицилиденэтилен-

диамина (ДСЭДА) при различных температурах. Как видно, присадки I и II эффективнее присадки ДСЭДА.

В табл. 2 приведены результаты определения оптимального содержания присадок в составе автомобильного бензина и БМС при температуре 40°C. Как видно, оптимальное содержание присадок и в автомобильном бензине, и в БМС составляет 0,006–0,008% мас. [4].

Известно, что антиокислитель ионол и азотсодержащие соединения с длинными алифатическими цепями, экранированные с обеих сторон фенолами, создают синергическую пару противоизносных присадок. Для инжекторных двигателей, эксплуатируемых на бензине или БСС, возникают проблемы смазки плунжера дозатора в распределителе топливной системы. Решение этой проблемы имеет первостепенное значение, так как нарушение зазора между плунжером и гильзой распределителя может привести к нарушению показания датчика подачи топлива к форсункам и отказу в работе системы контроллера. Система впрыска в инжекторных двигателях значительно сложнее по своей конструкции и в эксплуатации, чем в карбюраторных двигателях, поэтому во время испытаний двигателя ЗМЗ-4062 топлива без противоизносных присадок вообще не применялись.

Из имеющегося в ОАО «Каустик» сырья (этилендиамина, 1,2-дихлорпропана, салицилового альдегида) была синтезирована противоизносная присадка – N,N'-дисалицилиден-5-метилтриэтилентетрамин, которая совместно с ионолом в количестве по 0,005% мас. применима как многофункциональная присадка. Она сохраняет поверхностные слои плунжера и гильзы распределителя инжекторного двигателя, защищая их при трении прочными граничными адсорбционными пленками. За двухлетний

Таблица 1

Топливо	Потеря массы (г/м ²) пластин							
	из стали при температуре, °C				из меди при температуре, °C			
	20	40	60	80	20	40	60	80
Бензин А-76								
без присадки	0,076	0,076	0,059	0,041	0,092	0,108	0,102	0,081
с присадкой*								
ДСЭДА	0,026	0,038	0,032	0,030	0,037	0,045	0,043	0,030
I	0,024	0,018	0,008	0,007	0,015	0,019	–	–
II	0,025	0,019	0,009	0,008	0,015	0,021	–	–
БМС								
без присадки	0,21	0,30	0,16	0,14	0,38	0,38	0,26	0,21
с присадкой								
ДСЭДА	0,102	0,105	0,102	0,095	0,185	0,229	0,196	0,151
I	0,032	0,030	0,028	0,026	0,031	0,029	–	–
II	0,034	0,031	0,029	0,028	0,031	0,030	–	–

* Содержание присадки 0,01% мас.

Таблица 2

Содержание присадки в топливе, % мас.	Скорость коррозии (г/м ² ·ч) пластин			
	из меди		из стали	
	в бензине А-76	в БМС	в бензине А-76	в БМС
<i>Присадка I</i>				
0,002	0,098	0,020	0,056	0,100
0,004	0,087	0,019	0,037	0,073
0,006	0,008	0,0183	0,019	0,045
0,008	—	0,018	0,009	0,030
0,010	—	—	0,008	0,026
<i>Присадка II</i>				
0,002	0,098	0,020	0,059	0,102
0,004	0,090	0,0189	0,41	0,080
0,006	0,090	0,018	0,021	0,043
0,008	—	0,017	0,010	0,025
0,010	—	—	0,009	0,029

Таблица 4

Содержание присадки, % мас.	Содержание (мг/100 мл) фактических смол в БЭС в присутствии присадки		
	ДСЭДА	I	II
0	16,2	16,2	16,2
0,002	10,4	14,3	14,9
0,004	8,2	11,1	11,1
0,006	5,6	7,0	6,9
0,008	5,0	7,0	5,9
0,010	5,0	5,1	5,2

срок эксплуатации двигателя ЗМЗ-4062 нарушений в работе топливной системы из-за износа плунжера не наблюдалось.

Для использования в качестве деактиватора металлов, катализирующих процесс окисления топлив при хранении, было синтезировано соединение хелатного строения — салицилиден-N,β-аминоэтилпиперазин, являющееся побочным продуктом производств этилендиамин [5]. Проведенная оценка химической стабильности бензинов, полученных на базе отходов производства дивинила ОАО «СНХЗ» (г. Стерлитамак), в

присутствии салицилиден-N,β-аминоэтилпиперазина, показала, что деактиватор металла в отсутствие антиокислителя существенно не влияет на индукционный период окисления топлива. Этот показатель максимален (920 мин) при совместном действии антиокислителя и деактиватора (табл. 3), т. е. ионил и салицилиден-N,β-аминоэтилпиперазин составляют эффективную синергическую композицию.

Следует также отметить, что салицилиден-N,β-аминоэтилпиперазин в отличие от применяемого за рубежом N,N'-дисалицилиденэтилендиамина

Таблица 3

Содержание в бензине, % мас.		Индукционный период окисления, мин
антиокислителя	деактиватора	
—	—	420
0,005	—	470
0,01	—	560
0,02	—	720
0,03	—	880
0,02	0,002	780
0,02	0,005	820
0,02	0,01	920
—	0,01	450

неограниченно растворяется в бензине и ароматических растворителях.

В табл. 4 показано влияние содержания присадок на образование фактических смол при температуре 60°С. Для сравнения в составе автобензина использовали N,N'-дисалицилиденэтилендиамин. Так, ГОСТ 2084–67 предусмотрена норма на содержание фактических смол в бензине на месте потребления: 7 мг/100 мл для бензинов АИ-93 и АИ-98.

При оптимальной концентрации присадок I и II 0,006–0,008% смолообразование в этилированных бензинах находится в допустимых значениях.

Таким образом, полученный пакет присадок на базе доступного нефтехимического сырья обладает антикоррозионными и противоизносными свойствами. Он может быть применен также в качестве деактиватора металлов, что позволит повысить стабильность топлива при хранении.

The results of studies aimed at improving many performance properties, including the environmental properties, of automotive gasolines by addition of oxygen-containing components, primarily aliphatic alcohols — methanol and ethanol, and reducing the corrosiveness of alcohol-containing fuels are reported. The corrosion inhibitors, antiwear additives, and a metal deactivator that make up the additive package and can increase the efficiency of gasoline—alcohol fuel composites were developed using available feedstock.

Key words: automotive gasolines, aliphatic alcohols, water, corrosion, corrosion inhibitors, antioxidants, deactivator.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 4384872 (США).
2. Апостолов И. и др. — Нефт. и хим. — 1982. — Т. 16. — № 2, 3 и 4.
3. А.с. 1475122 (СССР).
4. А.с. 1663929 (СССР).
5. Загидуллин Р. Н., Гильмутдинов А. Т., Мамынов В. В. — ХТТМ. — 1984. — № 10. — С. 22–23.

Ф. И. Самедова, Ю. А. Абдуллаева, Н. Г. Алекперова, Н. М. Вихляева

Институт нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Нефть глубоководного месторождения Гюнешли

Приведены результаты исследования нефти глубоководного месторождения Гюнешли. Нефть легкая, малосернистая, малосмолистой, парафинистая. Ее бензиновые фракции характеризуются низким октановым числом. Из легких керосиновых фракций возможно получение осветительного керосина марки КО-20 и реактивного топлива марки ТС-1, из дизельных фракций – дизельного топлива местного сорта. Потенциальное содержание в нефти базовых масел с индексом вязкости 72–85 составляет 31,4% мас. Нефть может быть переработана по топливно-масляной схеме.

Ключевые слова: нефть глубоководного месторождения Гюнешли, бензиновые, керосиновые, дизельные, масляные фракции, базовые масла, физико-химические характеристики.

Одним из нефтегазовых месторождений азербайджанского сектора Южного Каспия является глубоководное Гюнешли. Месторождения, входящие в сектор Южного Каспия, приурочены к трем различным с геологической точки зрения зонам отложений продуктивной толщи среднего плиоцена: Апшероно-Прибалаханской (Дарвин кюпеси, Пираллахи, Гюрган-дениз, Чилув адасы, Палчыг пилпиласи, Нефт Дашлары, Гюнешли, Чыраг, Азери), юго-восточного морского продолжения Центрального Апшерона (Гум-дениз, Бахар, Шахдениз) и северо-западной части Бакинского архипелага (Сангачалы – Дуванны – Харазира-дениз) [1].

Состав и свойства нефти глубоководного месторождения Гюнешли исследованы по унифицированной программе №1 [2]. Согласно результатам исследований, данная нефть – легкая, малосернистая, парафинистая, богатая светлыми фракциями. Ее физико-химические характеристики в сравнении с физико-химическими характеристиками нефтей других морских месторождений Апшеронского архипелага приведены в табл. 1.

При фракционировании на аппарате АРН-2 (ГОСТ 11011–85) выход бензиновой фракции н.к.–200°С составил 21,55% мас., светлых н.к.–350°С – 59,17% мас., гудрона >500°С – 17,89% мас. на нефть. Плотность, кинематическая вязкость, показатель преломления при 20°С с повышением температуры выкипания фракций повышаются.

На основе узких фракций, полученных на аппарате АРН-2, были приготовлены товарные смеси.

Бензиновые фракции (табл. 2) богаты алифатическими углеводородами: парафиновые – 51,92–61,54% мас., нафтеновые – 20,7–41% мас., ароматические – 7,08–17,76% мас.

Низкое октановое число бензиновых фракций обуславливает

Таблица 1

Показатели	Нефть месторождения		
	глубоководного Гюнешли	Азери	Чыраг
Плотность при 20°С, кг/м ³	854,5	843,4	854,9
Вязкость, мм ² /с			
при 20°С	9,9	7,0	18,2
при 50°С	4,4	3,0	5,7
Температура, °С			
застывания	–34	–14	–6
вспышки (в закрытом тигле)	–5	–5	–5
Коксуемость, % мас.	1,34	1,19	1,54
Кислотное число, мг КОН/г	1,01	0,36	0,52
Содержание, % мас.			
серы	0,17	0,25	0,22
смола силикагелевых	5,99	2,82	4,40
асфальтенов	Отс.	Отс.	0,36
парафина (t _{пл} , °С)	3,17(54)	5,10(53)	4,76(55)
Фракционный состав (по ГОСТ 2177–99), % об.			
до 180°С	14	18	13
до 200°С	18	20	17
до 300°С	42	45	40

Таблица 2

Показатели	Бензиновая фракция, °С			
	н.к.–120	н.к.–150	н.к.–180	н.к.–200
Выход, % мас. (на нефть)	7,7	12,3	18,16	21,55
Плотность при 20°С, кг/м ³	721,7	737,1	749,7	758,7
Фракционный состав (по ГОСТ 2177–99), °С				
н.к.	76	79	83	88
10%	88	97	105	106
50%	107	121	139	145
90%	129	147	171	188
к.к. (остаток, % об.)	134 (0,5)	160 (0,5)	185 (0,5)	212 (0,5)
Содержание серы, % мас.	0,012	0,010	0,022	0,019
Октановое число*	53	61	65	68
Вязкость при 20°С, мм ² /с	0,64	0,72	0,84	0,93

* Определяли графическим методом, используя значения показателя преломления [3].

их использование лишь в качестве компонентов автомобильных бензинов. Бензиновая фракция н.к.–180°С, содержащая 29,35% нафтеновых углеводородов, благодаря незначительному содержанию серы и отсутствию азота, может применяться в качестве сырья процесса каталитического риформинга.

Керосиновые фракции 120–230 и 150–280°С (табл. 3) по основным показателям (плотности, фракционному составу, высоте некоптящего пламени, температуре помутнения, содержанию серы и др.) отвечают требованиям AZS 116-2004 на осветительный керосин марки КО-20.

Фракция 120–230°С, кроме того, отвечает требованиям к сырью для реактивного топлива по комплексу показателей (плотности, фракционному составу, вязкости при 20°С, низшей теплоте сгорания, высоте некоптящего пламени, температуре вспышки, температуре начала кристаллизации, содержанию ароматических углеводородов и др.).

Топлива, получаемые из парафинистых нефтей, имеют неудовлетворительные низкотемпературные свойства, поэтому фракцию 150–280°С при получении из нее реактивного топлива необходимо подвергать каталитической депарафинизации.

Рассмотрен ряд фракций дизельного топлива (табл. 4) с целью оценки их как сырья для получения дизельного топлива

Таблица 3

Показатели	Керосиновая фракция, °С	
	120–230	150–280
Выход, % мас.	17,81	30,86
Плотность при 20°С, кг/м ³	787,7	813,1
Вязкость при 20°С, мм ² /с	1,33	2,53
Теплота сгорания (низшая), кДж/кг	43349,5	43323,0
Высота некоптящего пламени, мм	25,5	20,6
Кислотность, мг КОН/100 см ³	237,8	176,4
Температура, °С		
вспышки (в закрытом тигле)	30	56
начала кристаллизации	Отс.	–34
помутнения	Отс.	Отс.
застывания	Ниже –60	–41
Содержание, % мас.		
серы	0,036	0,044
ароматических углеводородов	15,31	13,24

Таблица 4

Показатели	Фракция дизельного топлива, °С		
	140–320	140–350	180–350
Выход, % мас. на нефть	42,31	48,19	41,01
Плотность при 20°С, кг/м ³	823,2	830,8	840,2
Температура выкипания, °С			
50% об.	250	263	272
96% об.	322	351	352
Кислотность, мг КОН/100 см ³	138,8	157,5	142,0
Температура, °С			
застывания	–37	–34	–32
помутнения	–29	–27	–27
Содержание серы, % мас.	0,055	0,05	0,063
Цетановое число	53,2	52,0	48,8
Вязкость при 20°С, мм ² /с	3,30	4,01	5,53

с максимальным выходом на нефть. Эти фракции содержат 54,46–56,82% парафиновых углеводородов, чем обусловлено их высокое цетановое число. По уровню цетанового числа, фракционному составу, температурам помутнения и застывания, содержанию серы, плотности и вязкости фракции 140–320 и 140–350°С отвечают требованиям ГОСТ 305–82 на летнее дизельное топливо, фракция 180–350°С по этим показателям, а также по уровню температуры вспышки (в закрытом тигле) отвечает нормам данного ГОСТа.

Масляные фракции (табл. 5). Путем фракционирования нефти на аппарате АРН-2 были получены 50-градусные фракции, вы-

Таблица 5

Фракция, °С	Выход, % на нефть	Характеристики базовых масел (смесь нафтено-парафиновых и I группы ароматических углеводородов)				Содержание базового масла, %	
		плотность при 20°С, кг/м ³	вязкость при 100°С, мм ² /с	индекс вязкости	температура застывания, °С	на дистиллят или остаток	на нефть
<i>Нефть месторождения Глубоководное Гюнешли</i>							
300–350	10,42	860,6	2,80	83	–36	85,52	8,91
350–400	1,85	875,5	4,93	85	–17	82,64	1,48
400–450	8,11	883,3	6,53	82	–18	80,72	6,23
450–500	12,30	893,8	11,49	72	–18	73,68	8,32
>500	17,89	907,0	36,11	81	–15	36,26	6,49
<i>Чыраг</i>							
300–350	10,35	859,3	3,00	79	–18	85,20	8,00*
350–400	11,07	883,7	4,73	65	–22	85,85	8,19
400–450	5,90	888,5	6,92	75	–18	84,62	3,04
450–490	5,97	891,8	11,15	75	–15	72,12	3,41
<i>Азери</i>							
300–350	15,89	855,1	3,08	92	–20	80,86	10,46
350–400	7,38	883,5	6,34	82	–13	79,00	5,23
400–450	9,05	893,7	12,35	73	–22	73,24	5,71
>500	13,75	906,5	–	–	–16	43,17	4,33

* Во фракции 300–350°С нефти месторождения Чыраг базовое масло представляет собой смесь нафтено-парафиновых и I и II групп ароматических углеводородов.

кипающие выше 300°С: 300–350, 350–400, 400–450, 450–500 и >500°С. Суммарный выход масляных фракций составил 32,68%. Их вязкость при 100°С находится в пределах 2,67–13,12 мм²/с, температура застывания – высокая (от –34 до +19°С).

Масляные фракции после депарафинизации подвергали адсорбционному разделению на силикагеле по ГОСТ 11244–76 на отдельные группы углеводородов, которые после анализа последовательно смешивали для определения выхода базовых масел. Потенциальное содержание базовых масел (смеси нафтено-парафиновых и I группы ароматических углеводородов) с индексом

вязкости 72–85 составляет 31,4% мас. на нефть.

Остатки >350 и >500°С. Их физико-химические характеристики приведены в табл. 6.

Из остатка >500°С по традиционной схеме деасфальтизация → селективная очистка → депарафинизация избирательными растворителями → гидроочистка можно получить остаточное масло.

Согласно ОСТ 38-01197–80, нефть глубоководного месторождения Гюнешли имеет технологический индекс 1.1.1.4.2 и может быть переработана по топливно-масляной схеме. По физико-химическим характеристикам, выходу и качеству товарных (бен-

зиновых, легких керосиновых, дизельных, масляных) фракций она близка к нефтям месторождений Чыраг и Азери, которые также являются легкими, малосернистыми, малопарафинистыми и малосмолистыми [4, 5].

Выход бензиновых (н.к.–180°С) и светлых (н.к.–350°С) фракций нефтей Гюнешли, Чыраг и Азери колеблется в пределах соответственно 18,16–18,74 и 57,45–68,37% мас. Наибольшим содержанием (24,14 и 68,87% мас.) указанных фракций отличается нефть месторождения Азери. Бензиновые фракции этих нефтей вследствие высокого содержания (57,27–63,27%) парафиновых углеводородов имеют невысокое октановое число.

Фракции 120–230°С (выход 17,55–21,0% мас.) рассматриваемых нефтей пригодны для получения реактивного топлива, отвечающего требованиям стандарта по основным показателям.

Дизельные фракции 140–320 и 140–350°С данных нефтей имеют высокое (50–55) цетановое число и по температуре

Таблица 6

Показатели	Остаток, °С	
	>350	>500
Выход, % мас.	40,2	17,89
Температура застывания, °С	–1	+31
Условная вязкость, °ВУ		
при 80°С	6,43	Не течет
при 100°С	3,07	19,13
Плотность при 20°С, кг/м ³	928,5	946,0
Содержание серы, % мас.	0,18	0,55
Коксуемость, % мас.	3,5	8,43

застывания отвечают требованиям на летние сорта дизельного топлива.

Из табл. 5 следует, что нефти Гюнешли, Чыраг и Азери по выходу масляных фракций и харак-

теристикам базовых масел мало различаются между собой. Они имеют одинаковый технологический индекс 1.1.1.4.2.

Эти морские нефти, месторождения которых располага-

ются на Апшеронском архипелаге, идентичны по свойствам нефтям старых месторождений Азербайджана и отличаются высоким потенциальным содержанием масел.

The results of studying crude oil from the Guneshli deep-water oil field are reported. The oil is light, low-sulfur, low-resin, waxy crude. The naphtha cut is characterized by a low octane number. Brand KO-20 clarified kerosene and brand TS-1 jet fuel can be obtained from the light kerosene cuts, while local-grade diesel can be obtained from the diesel cuts. The potential content of base oils with a viscosity index of 72-85 in the crude is 31.4 wt. %. The crude can be refined with the fuel-oil scheme.

Key words: *crude from the Guneshli deep-water field, naphtha, kerosene, diesel, oil cuts, base oils, physicochemical characteristics.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акперов Н. А. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2001. — № 8. — С. 8–13.
2. Дриацкая З. В. и др. — ХТТМ. — 1981. — № 10. — С. 30–35; 1986. — № 12. — С. 4–6.
3. Колесников С. И., Колесников И. М. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1996. — № 6. — С. 30.
4. Самедова Ф. И., Абдуллаева Ю. А., Зейналова С. Н. и др. — ХТТМ. — 2004. — № 6. — С. 35–38.
5. Самедова Ф. И., Абдуллаева, Ю. А., Алекперова Н. Г. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2007. — № 3. — С. 66–70.

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.

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.

Т. Н. Шахтагинский, Т. Т. Ярмамедов, А. Д. Эфенди,
М. Р. Манафов, И. Г. Меликова, З. А. Зайцева

Институт химических проблем им. М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана (г. Баку)

Новые гетерогенные катализаторы демеркаптанизации нефти и нефтепродуктов

Разработаны новые гетерогенные каталитические системы на основе Mn–Fe- и Co–Fe-органических кластерных соединений, нанесенных на безводный клиноптилолит, проявляющие высокую активность в процессе демеркаптанизации нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: катализатор, меркаптаны, сероводород, тиофен, демеркаптанизация.

При промышленной подготовке нефтей и газоконденсатов, а также при переработке нефтяных фракций и остатков в процессах каталитического и термического крекинга представляют проблему серосодержащие соединения, в основном сероводород и меркаптаны различного строения. Кроме них, в нефти содержатся тиофены, тиофаны и другие сероорганические соединения [1–5].

Необходимость очистки нефти и нефтепродуктов от сероводорода и меркаптанов вызвана в основном нижеперечисленными причинами:

- сероводород и меркаптаны вызывают коррозию технологического оборудования и трубопроводов в процессе переработки нефти, при хранении и транспортировке нефти и нефтепродуктов;
- меркаптаны и сероводород являются ядами для многих катализаторов, токсичны и имеют очень неприятный запах, поэтому наличие этих соединений в нефтяном сырье и нефтепродуктах создает экологические проблемы при их переработке и транспортировке;
- сероводород и меркаптаны вызывают трудности при очист-

ке сточных вод из резервуаров и электрообессоливающих установок.

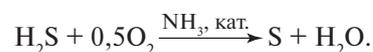
Существуют способы демеркаптанизации и обессеривания нефтяного сырья — процессы «ДМС», а также очистки от сероводорода и меркаптанов нейтрализаторами — реагентами НСМ [6–8].

В основе широко применяемых в настоящее время процессов «ДМС» лежит окисление низкомолекулярных меркаптанов и сероводорода кислородом воздуха в щелочной среде в присутствии катализатора ИВКАЗ. В зависимости от концентрации серосодержащих соединений в нефти, применяются различные модификации процесса «ДМС». Так, для промышленной очистки нефтей и газоконденсатов с содержанием метил- и этилмеркаптанов в пределах 260–300 млн⁻¹ используют технологии «ДМС-1» и «ДМС-2», для очистки сырья с большим содержанием сероводорода, а также тяжелых нефтей — процесс «ДМС-1 МА» (установка эксплуатируется в НГДУ «Нурлатнефть»), а для глубокой очистки нефтей с высоким содержанием меркаптанов C₁–C₄ используют технологию «ДМС-3», применяемую для очистки казахстанской и Оренбургской нефтей в ЗАО «ЮУПК».

Остаточное содержание сероводорода в сырье после очистки составляет до 10 млн⁻¹, меркаптанов C₁–C₃ — до 20 млн⁻¹. При этом на одну тонну сырья расходуется 40–150 г гидроксида натрия, 0,20 г катализатора и 2–5 м³ воздуха.

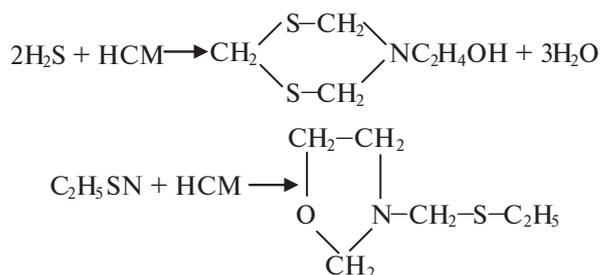
Процесс «ДМС-3» — многостадийный [9, 10], характеризуется высоким расходом щелочи, что, в свою очередь, определяет необходимость дополнительной очистки продуктов. Кроме того, остаточное содержание меркаптанов в очищенном сырье относительно высокое.

Для очистки тяжелых нефтей с высоким (450–600 млн⁻¹) содержанием сероводорода используются водно-аммиачные растворы и катализаторы. Окисление сероводорода в элементарную серу происходит по реакции:



Расход аммиачного раствора катализатора составляет 1–1,5 л/т нефти.

При реагентном способе нейтрализации сероводорода и меркаптанов реагентом НСМ, представляющим собой смесь продуктов реакции формальдегида и моноэтаноламина с добавкой 0,5% мас. карбоната натрия, протекают следующие реакции [11, 12]:



Расход реагента HCM на одну тонну нефти составляет 2–3 л.

Для очистки сернисто-щелочных стоков, технологических конденсатов от соединений серы используется процесс «Серокс-W», заключающийся в жидкофазном окислении сероводорода, сульфидов, гидросульфидов, меркаптидов и др. Процесс «Серокс-W» применяется с 1990 г. в «ЛУКОЙЛ-Нефтохим Бургас» (г. Бургас, Болгария) и с 1996 г. на Куйбышевском и Ярославском НПЗ для очистки технологического конденсата с установок каталитического крекинга. Остаточное содержание в сточной воде сульфида натрия составляет 20 мг/л, меркаптидов натрия — 5 млн⁻¹, что не отвечает современным требованиям.

Для очистки нефтяных фракций от меркаптанов также применяется процесс «Мерокс» [13], в котором меркаптаны в щелочной среде превращаются в соответствующие соли RSNa, которые в присутствии катализаторов окисляются в дисульфиды.

Все вышеперечисленные процессы основаны на окислении меркаптанов в дисульфиды в щелочной среде. Их существенный недостаток заключается в наличии стадии разделения щелочной эмульсии. Кроме того, эти технологии предусматривают дополнительную очистку продукта от щелочи, регенерацию щелочи и утилизацию жидких отходов, что приводит к удорожанию процессов.

Предлагается относительно новая технология окислительной демеркаптанации, основанная на использовании катализатора MARC [14]. Эта технология позволяет проводить демеркаптанацию непосредственно в потоке нефтепродукта без введения раствора щелочи. При этом очистка происходит в емкости с активным катализатором, где меркаптаны окисляются в дисульфиды. Процесс демеркаптанации с использованием катализатора MARC применяется вместо гидроочистки и отличается рядом преимуществ. Известно, что процесс гидроочистки проводится при температуре 260–400 °С и высоком давлении водородсодержащего газа [15], при этом расход топлива, энергии и потребление водорода значительны. Так, для снижения содержания серы на 1% необходимо затрачивать 10–15 м³ водорода на 1 м³ сырья. Потери сырья в результате протекания реакций гидрокрекинга составляют около 4%. Гидроочистка используется для производства малосернистых автомобильных топлив.

Известно, что в легкокипящих нефтяных фракциях сера содержится в виде сероводорода, меркаптанов, дисульфида углерода, диметилсульфидов. Эти соединения в результате окислительной демеркаптанации в присутствии катализатора MARC при высокой температуре и небольшом давлении превращаются в дисульфиды.

Меркаптаны фракции C₅–C₆ бензина каталитического крекинга представлены в основном этил-, изопропил- и пропилмеркаптанами, а другие соединения серы — дисульфидом углерода и диметилсульфидами. Поэтому вначале соединения серы легкой фракции подвергаются окислительной демеркаптанации для повышения температуры кипения соединений серы, и после разделения тяжелая фракция

направляется на гидроочистку. При гидроочистке, как известно, происходит распад соединений серы на углеводороды и сероводород [16], который необходимо переработать в серу или серную кислоту.

Таким образом, анализ современного состояния методов очистки нефти и нефтепродуктов от соединений серы показывает, что в данных методах используются в больших количествах щелочные растворы, либо процессы осуществляются при высоких температуре и давлении. Процессы являются многоступенчатыми, протекают с образованием больших количеств отходов, утилизация которых требует дополнительных затрат, что приводит к удорожанию этих установок. Применяемые катализаторы подвержены дезактивации, трудно регенерируются или вообще не поддаются регенерации.

Нами предложены новые каталитические системы, представляющие собой Co–Fe- и Mn–Fe-органические лиганды — C₁₂H₁₀FeCoO₂Cl₂ и C₁₁H₁₀MnFeOCl₂ — на безводном клиноптилолите. Синтез кластерных соединений проводили в автоклаве гидратного типа объемом 0,5 л с использованием в качестве восстановителя оксида углерода, осушенного с помощью хлорида кальция. Вначале оксид углерода подавали в буферную емкость для создания давления, а затем при давлении 1 МПа — в автоклав, в который после продувки при комнатной температуре азотом предварительно загружали ферроцен (C₅H₅)₂Fe, диизопротилатдихлоридмарганцевую (или кобальтатную) сольватную соль MnCl₂(*изо*-C₃H₇OH)₂ или CoCl₂(*изо*-C₃H₇OH)₂ и тетрагидрофуран (ТГФ). При перемешивании температуру реакции повышали с помощью электрообогрева до 122–130 °С и перемешивание продолжали в течение

3–4 ч. Далее при остаточном давлении оксида углерода $P_{CO} = 0,4–0,5$ МПа перемешивание прекращали, и остаток оксида углерода сжигали.

Из содержимого автоклава сначала выпаривали растворитель, остаток промывали петролейным эфиром, а затем экстрагировали стабильным газовым бензином с пределами выкипания 40–120°C, после чего получали кластерные соединения. Состав полученных продуктов анализировали и контролировали методами инфракрасной спектроскопии, 1H ЯМР спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа [17].

Предложенные нами новые каталитические системы получены пропиткой синтезированными кластерными соединениями поверхности цеолитов типа клиноптилолит. Были определены критические диаметры молекул синтезированных кластерных соединений в растворителях — ацетоне и ТГФ. Выявлено, что критический диаметр в ацетоне составляет 5,6 Å, а в ТГФ — 3,2 Å. В качестве растворителя был выбран ТГФ, хорошо растворяющий синтезированные кластерные соединения [18, 19].

Активность полученных каталитических систем на основе кластерных соединений кобальт–железо $C_{12}H_{10}FeCoO_2Cl_2$ и марганец — железо $C_{11}H_{10}MnFeOCl_2$, нанесенных на безводный клиноптилолит, выявляли при очистке содержащих соединения серы нефтей и нефтепродуктов. Содержание в нефтепродуктах соединений серы, в основном сероводорода и меркаптанов, составляло 0,1–1 г/л.

Вначале исследовали влияние отношения кластеров и клиноптилолита на активность катализаторов при очистке российского прямогонного бензина. Были синтезированы катализаторы с отношением Mn–Fe (Co–Fe) :

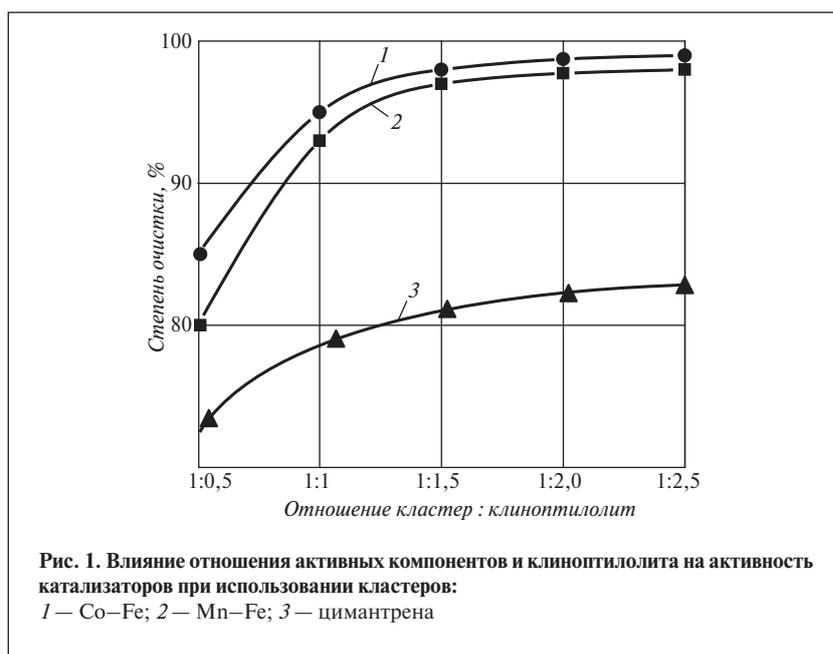


Рис. 1. Влияние отношения активных компонентов и клиноптилолита на активность катализаторов при использовании кластеров:
1 — Co–Fe; 2 — Mn–Fe; 3 — цимантрена

клиноптилолит от 0,5:1 до 1:3. Полученные результаты приведены на **рис. 1**.

Как видно, степень очистки увеличивается с повышением отношения активных компонентов и клиноптилолита от 1:0,5 до 1:(1–1,5) и достигает 96–99%. Дальнейшее увеличение отношения до 1:(2–2,5) не приводит к существенному изменению степени очистки. При этом Co–Fe-кластеры на безводном клиноптилолите показывают несколько лучшие результаты, степень очистки превышает характерную для Mn–Fe-кластеров на несколько процентов, особенно при низких отношениях активных компонент : клиноптилолит. При высоких отношениях активный компонент : клиноптилолит существенных различий не наблюдается. Поэтому оптимальным можно считать отношение Mn–Fe (Co–Fe) : клиноптилолит, равное 1:(1–2). Цимантрен, нанесенный на клиноптилолит, показывает худшие результаты.

Далее для катализаторов с оптимальными отношениями активный компонент : клиноптилолит было исследовано влияние температуры в интервале 0–60°C

на степень очистки содержащих серу нефтепродуктов, в основном прямогонного бензина с содержания серы от 0,116 до 0,961 г/л. Полученные результаты приведены для катализатора (Mn–Fe)—клиноптилолит на **рис. 2 (а и б)**, а для катализатора (Co–Fe)—клиноптилолит — на **рис. 2 (в и г)**.

Как видно, степень очистки нефтепродуктов с использованием Mn–Fe-содержащих катализаторов с увеличением температуры от 20 до 60°C постепенно повышается и достигает 99,8–99,9% как при отношении (Mn–Fe) : клиноптилолит, равном 1:1, так и 1:2. При использовании системы (Co–Fe) : клиноптилолит результат несколько лучше. При содержании серы в нефтепродукте 0,67–0,96 г/л степень очистки резко увеличивается: от ~50% при температуре 20°C до 96–98% при 50°C. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении температуры до 60°C и выше активность катализатора начинает снижаться.

Одним из важнейших параметров, влияющих на процесс демеркаптанации, является объемная скорость подачи неф-

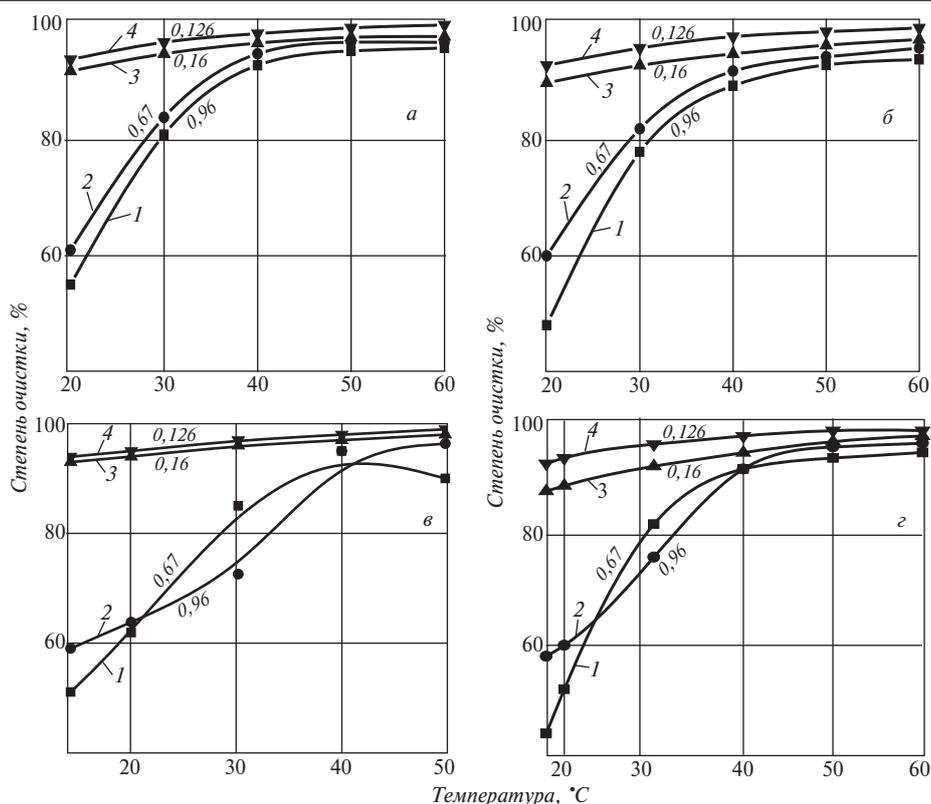


Рис. 2. Влияние температуры на степень очистки при отношении (Mn–Fe): клиноптилолит 1:1 (а) и 1:2 (б), (Co–Fe): клиноптилолит 1:1 (в) и 1:2 (г) в процессе демеркаптанализации нефтепродуктов:

1, 2 — российского прямогонного бензина; 3 — казахстанского прямогонного бензина; 4 — российского стабильного газового бензина (цифры на кривых обозначают содержание серы в сырье до очистки, г/л)

тепродуктов. Проведение процесса при объемных скоростях в интервале 0,1–1 ч⁻¹ показало, что увеличение объемной скорости от 0,1 до 0,5 ч⁻¹ приводит к уменьшению степени очистки нефтепродуктов от соединений серы с 99,9% до 90%, а дальнейшее повышение объемной скорости до 1 ч⁻¹ — к значительному снижению степени очистки.

Исследовано также влияние давления на процесс демеркаптанализации. Выявлено, что увеличение давления от 0,1 до 5 МПа и несколько повышает степень очистки. Однако это повышение не столь значительно, поэтому процесс следует вести при атмосферном давлении, что снижает затраты и делает процесс более выгодным.

Важно отметить, что каталитическая демеркаптанализация нефтепродуктов с образованием

элементарной серы в присутствии каталитической системы Mn–Fe (Co–Fe)–клиноптилолит связана с тем, что при взаимодействии с кислотными и основными центрами клиноптилолита активизируются Co–Fe- и Mn–Fe-щелочные гетероциклические кластерные соединения. При этом активные металлические центры способствуют окислению соединений серы до элементарной серы, а сами металлические центры восстанавливаются щелочными центрами клиноптилолита и возвращаются в исходное состояние. Органические лиганды и атомы хлора в составе кластерных соединений являются стабилизаторами при окислительно-восстановительных процессах и предохраняют кластеры от распада, что является преимуществом новой каталитической системы.

Наличие воды в нефтепродуктах нежелательно для катализаторов. Поэтому в случае содержания в нефтепродуктах воды их следует пропускать через осушитель. Влияние концентрации воды на активность катализатора приведено на рис. 3. Как видно, присутствие воды в концентрации до 0,6·10⁻³ г/л особенно не влияет на активность катализатора. В верхнем его слое, куда подаются нефтепродукты, происходит пас-

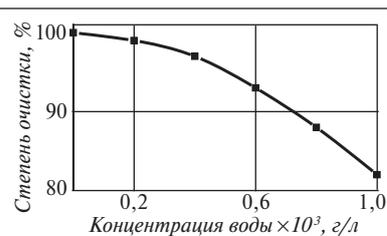


Рис. 3. Влияние концентрации воды в нефтепродуктах на дезактивацию каталитической системы

сивация примерно на 10%. Это количество катализатора через определенное время заменяется свежим, а выделившаяся элементная сера извлекается.

Вся каталитическая система подвергается регенерации

периодическим нагреванием — пропуская через катализатор нагретый инертный газ. Определенная нами оптимальная температура регенерации катализатора находится в пределах 300–330°C.

Таким образом, полученные новые гетерогенные катализаторы на основе лигандов Mn–Fe и Co–Fe, нанесенных на клиноптилолит, показывают высокую активность при очистке нефти и нефтепродуктов от соединений серы.

New heterogeneous catalytic systems based on Mn–Fe and Co–Fe organic cluster compounds, deposited on water-free clinoptilolite, showing high activity in the process of demercaptanization of petroleum and petroleum products, have been developed.

Key words: *catalyst, mercaptans, hydrogen sulfide, thiophene, demercaptanization.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курганов В. М., Васейко А. И., Фимемота В. П. Гидроочистка нефтепродуктов на алюмоникельмолибденовом катализаторе. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. — 200 с.
2. Захаренко О. И., Емельянов В. Е. Экологическая химия и защита окружающей среды. — М.: Роснефть, 1999. — 274 с.
3. Исмагилов Ф. Р. Экология и новые технологии очистки серосодержащих нефтепродуктов. — М.: Знание, 2000. — 268 с.
4. Сахаров Э. Л. Автотранспорт и окружающая среда. — М.: Изд-во МИСРФ, 2001. — 212 с.
5. Абрахимов Ю. Р. — Труды ВНИИНефтехим. — 1998. — 237 с.
6. Дроздов К. М., Моисеева А. И., Бондарев Ф. А. и др. — Химическая промышленность. — 1985. — Т. 34. — № 4. — С. 919.
7. Ковалев В. Л., Тоникберг М. Г. Экология и проблемы гидрогенизационной очистки нефтепродуктов нефтепереработки сернистых и высокосернистых нефтей. — М.: Роснефть, 2005. — 462 с.
8. Фуке Г. И., Шабаров Т. П., Сальников Х. Г. — Журн. физ. химии. — 2003. — Т. 38. — № 5. — С. 1136–1147.
9. Ахмадуллина А. Г., Кижяев Б. В., Хрущева И. К. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1993. — № 2. — С. 19.
10. Вильданов А. Ф., Луговской А. И., Архиреева И. А. и др. — ХТТМ. — 1991. — № 10. — С. 32.
11. Антонович А. К., Марганис Т. В., Гольдштейн В. Б. Проблемы переработки высокосернистых нефтей. — М.: Химия, 2006. — 280 с.
12. Экстракционные методы извлечения меркаптанов из остатков нефтепереработки сернистых нефтей. — Химия и химическая технология. Изв. ВУЗов РФ. — 1988. — Т. 35. — № 5/6. — С. 1236–1243.
13. Масагутов Р. М. Алюмосиликатные катализаторы, изменение их свойств при очистке нефтепродуктов. — М.: Экология, 2003. — 206 с.
14. Akhmadullina A. G., Akhmadullin R. M. — Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2008. — V. 44. — N 6. — P. 371.
15. Ахметов Л. И., Колбин А. М., Исмагилов Ф. Р. и др. — ХТТМ. — 1999. — № 3. — С. 8.
16. Белинский Б. И., Бердников В. М., Вьючный Ю. И. и др. — Там же. — 2002. — № 3. — С. 8–10.
17. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. — М.: Химия, 1971. — 248 с.
18. Курганов В. М., Васейко А. И., Фимемота В. П. Гидроочистка нефтепродуктов на алюмоникельмолибденовом катализаторе. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. — 200 с.
19. Щелочная очистка сернистых нефтей и нефтепродуктов. Отчет НИИТЕХИМ. — 1977. — Вып. 4. — С. 210–242.
20. Пат. 0154 (Азербайджан).

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.

С. И. Колесников, В. А. Любименко, М. Ю. Кильянов,
И. М. Колесников, В. А. Винокуров, Е. В. Иванов

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Взаимосвязь четкости ректификации и распределения бензола в бензиновых фракциях

Представлены закономерности распределения бензола в шести фракциях бензина. Для этих закономерностей получено параметрическое уравнение, адекватно отражающее экспериментальные данные. Квантово-химическим расчетом определены энергии комплексов бензола с углеводородами.

Ключевые слова: погоноразделение, бензол, квантово-химический расчет, параметрическое уравнение.

Четкость погоноразделения нефтей, газовых конденсатов и их смесей является одним из основных показателей эффективности работы ректификационных колонн, характеризует их способность к разделению сырья и определяет концентрацию целевых компонентов в отгоняемых из нефти фракциях.

Применительно к ректификации нефтяных смесей, четкость разделения обычно характеризуется чистотой отбираемых фракций, т. е. содержанием в них компонентов, температура кипения которых выходит за пределы температурного интервала выкипания отобранной фракции, а также отбором фракций от потенциала. Как косвенный показатель четкости разделения нефти на фракции, на практике часто используют наложение температур кипения соседних фракций и процент наложения одной фракции на другую.

В промышленной практике обычно не предъявляют сверхвысоких требований к четкости погоноразделения, поскольку получение очень чистых компонентов или очень узких фракций требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат.

Установлено, что на разделительную способность ректифика-

ционной колонны значительно влияют число ступеней контакта и отношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов заданного качества необходимо наряду с поддержанием определенных параметров в ректификационной колонне (давления, температуры и др.), обеспечением оптимальной высоты ввода сырья, иметь достаточное число N тарелок (или высоту насадки) и соответствующие флегмовое R и паровое Π числа. Число тарелок в колонне определяется высотой ее концентрационной и отгонной частей, а также расстояниями между тарелками или высотой паровой фазы над флегмой.

Флегмовое число характеризует отношение жидкого и парового потоков в концентрационной части колонны:

$$R = L/D,$$

где L и D — количества флегмы и дистиллятного продукта.

Паровое число характеризует отношение контактирующих потоков пара и жидкости в отгонной секции колонны:

$$\Pi = G/W,$$

где G и W — количества паров и кубового продукта.

Число тарелок в колонне (или высота насадки) определяется числом NT теоретических тарелок, обеспечивающим заданную четкость разделения при принятом флегмовом и паровом числах, а также эффективностью контактного устройства. Последняя выражается обычно коэффициентом полезного действия реальных тарелок или удельной высотой насадки, соответствующей одной теоретической тарелке. Очевидно, уменьшение числа тарелок в колонне повышает эксплуатационные затраты, связанные с расходом энергии на перекачку флегмы, подачей большого количества тепла в кипятильник и хладагента в конденсаторы. При перегонке нефти, газового конденсата и их смесей наложение фракций ухудшает качество дистиллятного продукта и снижает его выход.

Выяснение механизма наложения углеводородных фракций при перегонке нефтей, газовых конденсатов или их смесей квантово-химическими методами или с помощью параметрических уравнений является важной научной и практической задачей, решение которой обеспечит снижение эксплуатационных и капитальных затрат на разделение сырья на узкие

фракции, уменьшение уноса легких углеводородов с остатками и повышение качества и выхода выделяемых фракций.

При перегонке нефтей, газовых конденсатов или их смесей на целевые топливные фракции происходит наложение бензиновых фракций на керосиновые, керосиновых на дизельные, дизельных на мазут и наоборот. Исследованиям этих проблем посвящены многие учебные пособия и монографии [1, 2].

Квантово-химические исследования процессов разделения нефтяных фракций являются важным дополнением к экспериментальным данным о разгонке широких углеводородных фракций на более узкие. В данной работе проведено исследование бензиновых фракций тремя методами.

По первому методу была проведена разгонка широкой бензиновой фракции на узкие фракции с использованием пилотной ректификационной колонны с последующим определением физико-химических характеристик этих фракций.

По второму методу исследовали наложение фракций посредством хроматографического определения содержания бензола в узких низкокипящих и высококипящих фракциях. Полученные данные необходимы для определения механизма распределения бензола по фракциям.

Третий метод — квантово-химический расчет энергий взаимодействия молекул бензола с разными углеводородами с образованием комплексов, которые распределяются между низко- и высококипящими фракциями. Предполагается детально изучить структуру комплексов и энергии взаимодействия в них молекул бензола и углеводородов трех классов — парафиновых, нафтеновых и ароматических в основном и возбужденном состояниях.

Основная цель данной работы — исследование процессов перегонки бензиновых фракций для снижения степени наложения фракций. Выяснение механизма наложения фракций при перегонке нефтей, газовых конденсатов или их смесей квантово-химическими методами или с помощью параметрических уравнений позволит решить основную проблему производства автомобильных топлив в соответствии с требованиями Евро-4 и выше, а именно — снижение содержания в них бензола и других ароматических углеводородов.

Наложение одной фракции на другую вызывает неоднозначность свойств товарных продуктов, получаемых из одного и того же сырья при одном и том же технологическом режиме работы установок перегонки [3].

При риформинге гидрогенизатов на установках ЛЧ-35-300, ЛЧ-35-8 и др. содержание бензола в риформате определяется следующими факторами:

- содержанием предшественников бензола (C_5-C_6) в гидрогенизате, которое зависит от температурных пределов его вы-

кипания и наложения низкокипящих бензиновых фракций на высококипящие;

- содержанием бензола в гидрогенизате, зависящим от плотности бензиновой фракции и содержания бензола в сырье;

- природой катализатора риформинга;

- условиями проведения процесса риформинга.

Для изучения влияния первого из перечисленных факторов на содержание бензола в риформате в лабораторных условиях были определены плотность, пределы выкипания и хроматографически — суммарное содержание углеводородов C_4-C_9 в узких бензиновых фракциях, выделенных из нефти, содержащей до 10% мас. газового конденсата. Результаты хроматографического анализа показали, что при разгонке сырья на узкие фракции происходит попадание бензола в состав каждой из выделенных узких фракций, в том числе и высококипящих [4].

Кривые зависимости температур кипения узких бензиновых фракций, отбираемых в интервале н.к.—180°C, от их плотности приведены на **рис. 1**, а содержание

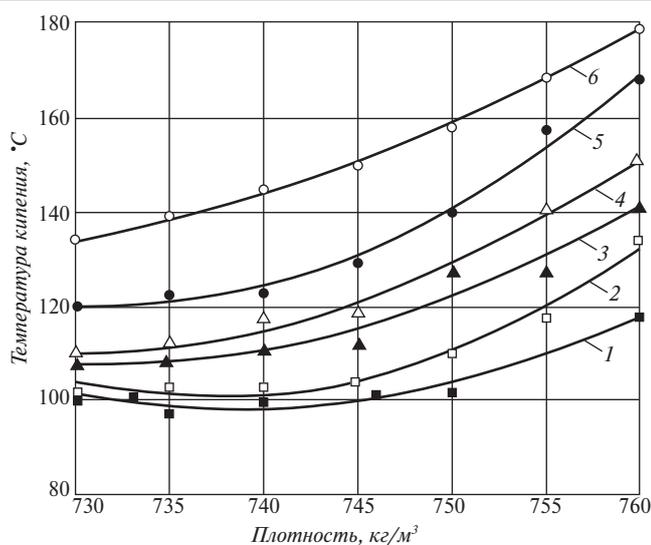


Рис. 1. Зависимость температур кипения узких фракций, полученных при разгонке бензина, от их плотности:
1 — н.к.; 2 — 30%; 3 — 50%; 4 — 70%; 5 — 90%; 6 — к.к.

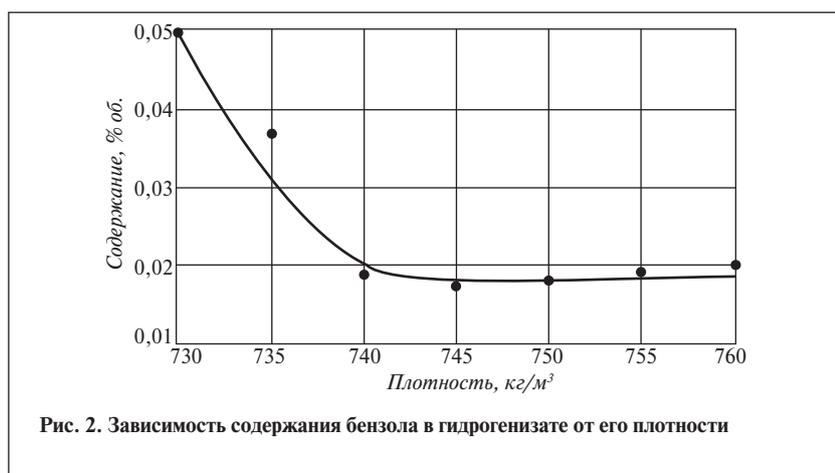


Рис. 2. Зависимость содержания бензола в гидрогенизате от его плотности

в этих фракциях бензола — на рис. 2.

Из рис. 1 следует, что температура кипения узких фракций бензина увеличивается с повышением их плотности по полиномиальному кривым. Причем значительное возрастание температуры кипения фракций происходит начиная с плотности 750 кг/м³. Такая закономерность связана с увеличением содержания ароматических углеводородов в более высококипящих фракциях и может быть выражена непрерывной функциональной зависимостью $t_k = f(\rho)$, которую теоретически можно представить в виде параметрического уравнения.

Для обоснования содержания бензола во всех узких бензиновых фракциях необходимо исследовать методами квантовой химии механизм его взаимодействия с парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими углеводородами.

Разработку математического описания зависимости температур кипения бензиновых фракций от их плотности начнем с детального рассмотрения кривых, представленных на рис. 1. Анализ их внешнего вида показывает, что первая производная от температуры t_k кипения по плотности ρ имеет положительный знак, а сами кривые имеют вид параболы. Поэтому для производных $dt_k/d\rho$

можно записать следующие соотношения:

$$\frac{dt_k}{d(\rho - \rho_0)} > 0; \quad (1)$$

$$\frac{dt_k}{d(\rho - \rho_0)} = k \cdot f(\rho), \quad (2)$$

где k — константа.

Допустим, что функция $f(\rho)$ имеет вид:

$$f(\rho) = 2(\rho - \rho_0). \quad (3)$$

Подставив (3) в (2), получим дифференциальное уравнение:

$$\frac{dt_k}{d(\rho - \rho_0)} = 2k(\rho - \rho_0). \quad (4)$$

Разделяя переменные в уравнении (4), получим

$$dt_k = 2k(\rho - \rho_0) d(\rho - \rho_0). \quad (5)$$

Интегрируя соотношение (5) в интервале от t_k^0 до t_k и от ρ_0 до ρ , получим уравнение второй степени относительно ρ :

$$t_k - t_k^0 = k(\rho - \rho_0)^2. \quad (6)$$

Результаты обработки данных, приведенных на рис. 1, по

уравнению (6) представлены в табл. 1.

Численные значения констант k , рассчитанные для объемов выкипания фракций, равны: $k_{н.к} = 0,021$, $k_{30} = 0,034$, $k_{50} = 0,036$, $k_{70} = 0,045$, $k_{90} = 0,05$, $k_{к.к} = 0,053$.

Расчеты, выполненные по уравнению (6), показали, что оно адекватно отражает зависимость температур кипения узких бензиновых фракций от их плотности.

Ранее было отмечено, что при разгонке бензиновых фракций на узкие фракции происходит их наложение. Хроматографическое исследование химического состава узких фракций позволило установить наличие в них бензола. Следует отметить, что бензол, температура кипения которого равна 80,1°C, должен был бы при этой температуре выкипеть из фракций полностью. Однако в реальных условиях он не удаляется из узких фракций даже при температуре выше 100°C. Изменение содержания бензола в узких фракциях с их плотностью представлено на рис. 2. Видно, что с возрастанием плотности бензиновых фракций с 730 до 745 кг/м³ включительно содержание бензола в высококипящих фракциях снижается с 0,05 до 0,018% об. и остается на уровне 0,018% об. при увеличении плотности до 760 кг/м³. Содержание бензола во всех узких фракциях является ярким примером наложения углеводородного состава фракций при переходе от низкокипящих к высококипящим бензиновым фракциям.

Таблица 1

Плотность, кг/м³	Температура (°C) выкипания объема фракции, %					
	н.к.	30	50	70	90	к.к.
730	98	102	108	110	120	134
735	99	103	109	111	121	135
740	100	106	112	115	125	139
745	101	107	117	121	132	147
750	102	110	123	128	141	154
760	118	134	141	151	168	179

Для объяснения присутствия бензола в высококипящих узких бензиновых фракциях были проведены квантово-химические расчеты структуры и свойств межмолекулярных комплексов бензола с различными углеводородами, входящими в состав соответствующих бензиновых фракций.

Удержание молекул бензола в высококипящих бензиновых фракциях можно объяснить образованием межмолекулярных комплексов за счет нековалентных (ван-дер-ваальсовых) связей бензола в основном и возбужденном состоянии с ароматическими соединениями и другими углеводородами. Для того, чтобы доказать возможность образования таких комплексов, необходимо рассчитать энергию межмолекулярного взаимодействия веществ, входящих в их состав и сравнить ее с энергией теплового движения молекул. Если энергия межмолекулярного взаимодействия компонентов комплекса превысит энергию теплового движения, то можно будет сделать вывод о том, что наложение бензиновых фракций обусловлено ван-дер-ваальсовыми межмолекулярными взаимодействиями.

Однако природа этих взаимодействий до сих пор не объяснена, поэтому обычно говорят о π - π взаимодействии, переносе заряда, π -стэкинге и т. д. [5, 6].

В бензине, по данным хроматографического анализа, содержатся ароматические углеводороды C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , а также парафиновые и нафтеновые углеводороды. В качестве ароматических углеводородов, которые могут образовать межмолекулярные комплексы с бензолом за счет нековалентных взаимодействий, нами были выбраны толуол, *o*-, *m*- и *p*-ксилолы, этилбензол, кумол и 1,2,4-триметилбензол.

Расчеты энергий комплексов с бензолом проводили неэмпи-

рическим квантово-химическим методом MP2/6-311G(d,p) с использованием пакетов GAMESS (ChemOffice Ultra 2008, CambridgeSoft Corp.) и Firefly [3, 7–9].

Для расчета энергии взаимодействия молекул бензола с молекулами других углеводородов предварительно проводили минимизацию энергии индивидуальных молекул, входящих в состав комплекса, а затем минимизировали энергию межмолекулярного комплекса.

Энергию $E_{\text{взаимод}}$ взаимодействия молекул бензола с молекулами углеводородов рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{взаимод}} = E_{\text{компл}} - E_{\text{бензола}} - E_{\text{АрУВ}}, \quad (7)$$

где $E_{\text{компл}}$, $E_{\text{бензола}}$, $E_{\text{АрУВ}}$ — соответственно энергия комплекса бензола с ароматическим углеводородом, энергия бензола и энергия ароматического углеводорода, рассчитанные методом MP2/6-311G(d,p).

Энергию взаимодействия с учетом ошибки базисного набора $E_{\text{вз.ОБН}}$ рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{вз.ОБН}} = E_{\text{компл}} - E_{\text{бензола(расшир.базис)}} - E_{\text{АрУВ(расшир.базис)}} \quad (8)$$

Для расчета ошибки базисного набора использовали формулу:

$$\text{ОБН} = E_{\text{взаимод}} - E_{\text{вз.ОБН}}$$

На рис. 3 представлена пространственная схема комплекса бензола с изопропилбензолом.

Проведенные расчеты показали, что комплексы бензола с ароматическими углеводородами достаточно прочны: энергия взаимодействия молекул в них превышает энергию теплового движения (2,5 кДж/моль). Этот факт объясняет содержание бензола как в низкокипящих, так и в высококипящих фракциях.

На основе квантово-химических расчетов и параметрических уравнений можно сделать вывод о том, что для оптимизации условий перегонки бензиновых фракций с учетом наложения фракций друг на друга необходимо подбирать такие условия, чтобы энергия связи в углеводородных комплексах приближалась к энергии теплового движения молекул углеводородов в жидкой фазе. Энергии веществ, входящих в состав межмолекулярных комплексов с бензолом, и межмолекулярных комплексов, рассчитанные методом MP2/6-311(d,p), приведены в табл. 2.

По результатам проведенной работы можно сформулировать следующие выводы.

Исследование химического состава узких бензиновых фракций хроматографическим методом позволило установить наличие

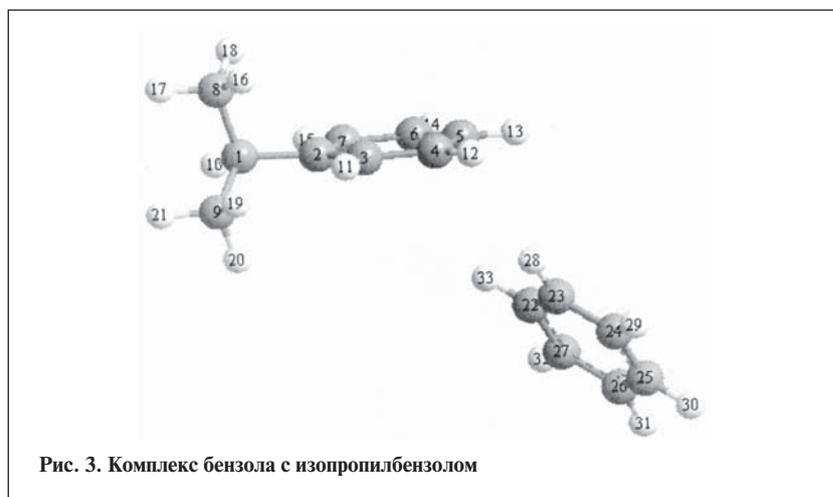


Таблица 2

Вещество или межмолекулярный комплекс	Энергия, а.е.э.	Энергия взаимодействия (ΔE), кДж/моль	Дипольный момент, Д
Бензол	-231,585	—	0,0128
Бензол*	-231,422	—	0,0089
Толуол	-270,786	—	0,3077
Бензол + толуол	-502,379	22,102	0,1864
Бензол + толуол*	-502,216	23,002	0,1552
<i>m</i> -Ксилол	-309,986	—	0,2671
Бензол + <i>m</i> -ксилол	-541,579	21,131	0,1552
Этилбензол	-309,981	—	0,3369
Бензол + этилбензол	-541,574	18,836	0,6095
Кумол	-349,182	—	0,2763
Бензол + кумол	-580,771	10,312	0,5158
1,2,4- триметилбензол	-349,186	—	0,3144
Бензол + 1,2,4-триметилбензол	-580,78	24,581	0,4909

* Мультиплетность равна 3; для остальных веществ и межмолекулярных комплексов мультиплетность равна 1.

бензола как в низкокипящих, так и в высококипящих фракциях.

Зависимость температур выкипания узких фракций от плотности этих фракций адекватно описывается линейно-квадратичным уравнением.

Для выявления механизма распределения бензола во фракциях проведены квантово-химические расчеты углеводородных комплексов, построенных из молекул бензола и ароматических

или нафтеновых углеводородов, характеризующихся наиболее сильным межмолекулярным взаимодействием в комплексах. Установлено, что индивидуальные молекулы углеводородов не обладают дипольным моментом, в то время как комплекс проявляет дипольный момент до 3 Д. Комплексы характеризуются энергией связи между молекулами (до 25,12 кДж/моль), превышающей энергию теплового движе-

ния молекул углеводородов (2,51 кДж/моль).

Механизм распределения молекул бензола во фракциях даже в основном состоянии связан с формированием из молекул углеводородов ван-дер-ваальсовых комплексов.

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

The behavior of the benzene distribution in six benzene fractions is described. A parametric equation adequately reflecting the experimental data is obtained. The energies of benzene complexes with hydrocarbons are determined by means of a quantum chemical calculation.

Key words: *distillation-separation, benzene, quantum chemical calculation, parametric equation.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скобло А. И., Трегубова И. А., Молоканов Ю. К. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. — М.: Химия, 1982.
2. Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. — М.: Химия, 2001.
3. Самойлов Н. А. — ХТГМ. — 2002. — № 2. — С. 54.
4. Абиев Г. Н., Дубровский А. В., Абиев Р. Г. — Там же. — 2003. — № 5. — С. 13–15.
5. Sinnokrot M. O., Sherrill C. D. — J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110. — P. 10656–10668.
6. Netukhin A. V., Grigorenko V. L., Granovsky A. A. — Moscow University Chem. Bull. — 2004. — V. 45. — № 2. — P. 75–102.
7. Овчаров С. Н., Пикалов Г. П., Пикалов С. Г. — ХТГМ. — 2005. — № 1. — С. 37–39.
8. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Т. 2. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. — 415 с.
9. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Т. 1. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. — 224 с.

Регулирование физико-химических характеристик дизельного топлива введением биоорганических соединений

Исследовано влияние гидрофильного полимера ТРА (thermal polyaspartate anion) на физико-химические свойства дизельного топлива: плотность, кинематическую вязкость при 40°C, влажность, кислотное число, теплоту сгорания, температуру выкипания 90% об., цетановое число. Показано, что влажность и кислотное число при введении ТРА значительно снижаются, а теплота сгорания и цетановое число — значительно возрастают, что обуславливает улучшение качества топлива.

Ключевые слова: дизельное топливо, гидрофильный полимер, физико-химические свойства, цетановое число, кислотное число.

Дизельное топливо используется в различных дизелях с разными рабочими циклами и температурой в двигателе, в различных топливных системах с разными давлениями. Кроме того, характеристики каждой марки дизельного топлива должны быть подобраны так, чтобы обеспечивать возможность его использования в разных климатических зонах. В известной мере стандарты качества представляют собой определенный компромисс, при котором все требования к топливу соблюдаются. Регулируя свойства дизельного топлива, можно обеспечить возможность применения одной марки топлива в миллионах двигателей с зажиганием от сжатия [1].

Цель данной работы — исследование возможности регулирования физико-химических свойств дизельного топлива введением в него гидрофильного полимера. Вначале получали гидрофильный полимер — ТРА, который добавляли в дизельное топливо. Физико-химические характеристики топлива определяли в соответствии с методами ASTM D. Затем ТРА отделяли фильтрованием и устанавливали разницу между свойствами топлива до и после введения ТРА.

Свойства дизельного топлива должны обеспечивать его самовоспламенение и устойчивое горение. Характеристики топлива определяются типом и содержанием в нем различных углеводородов. Греческие требования к дизельному топливу (греческий стандарт FEK 332/B/11-2–2004), согласованные с нормами Евросоюза (EN 590:1999), приведены в **табл. 1**.

Вначале был отобран образец (1 л) дизельного топлива для определения плотности, кинематической вязкости, влажности, кислотного числа, теплоты сгорания, температуры выкипания 90% об., цетанового числа (**табл. 2**) и установления соответствия измеренных характеристик требованиям стандарта. Для определения одних и тех же характеристик дизельного топлива существуют различные методы. В данной

работе использовали методы и приборы, установленные в нашей лаборатории.

Результаты разгонки образца дизельного топлива объемом 50 мл [8] приведены на **рисунке, а**.

Цетановое число дизельного топлива вычисляли по следующему уравнению [9]:

$$\text{ЦЧ} = 98(\lg T)^2 + 2,2D \lg T + 0,01D^2 - 423,5 \lg T - 4,8D + 419,6,$$

где T — температура (°F) выкипания 50% об. топлива; D — плотность по API (при 60°F).

Расчет температуры в °F производят по формуле:

$$^{\circ}\text{F} = ^{\circ}\text{C} \cdot 1,8 + 32.$$

ТРА в количестве 5 г вводили в образец дизельного топлива объемом 1 л. Количество добавляемого гидрофильного полимера определяется тем, что присадки в

Таблица 1

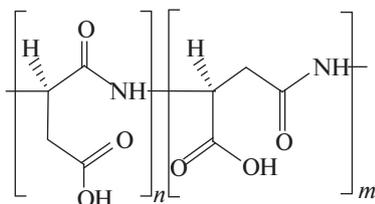
Показатели	Методы испытания	Значение
Плотность при 15°C, кг/м ³	ISO 3675/ASTM D 4052	820–845
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	ISO 3104	2–4,5
Влажность, мг/кг, не более	ASTM D 1744	200
Кислотное число, мг КОН/г	ASTM D 664	—
Теплота сгорания, кДж/кг, не менее	ASTM D 4809	42,6
Температура выкипания 95% об., °C, не более	ISO 3405	360
Цетановое число, не менее	ISO 4264	46

Таблица 2

Характеристики	Методы испытания согласно ASTM	Литературный источник	Значение	
			до введения ТРА	после введения ТРА
Плотность при 15°C, кг/м ³	D 1298	[3]	826	824
Плотность по API (при 60°F)	D 1298	[3]	39,7	40,1
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	D 445	[4]	3,144	3,144
Влажность, мг/кг	D 1744	[5]	107,4	65,1
Кислотное число, мг КОН/г	D 664	[6]	0,085	0,061
Теплота сгорания, кДж/кг	D 4809	[7]	44 049	44 512
Температура выкипания, °C				
50% об.	D 86	[8]	260	268
95% об.	D 86	[8]	323	347
Цетановое число	D 976	[9]	51,4	54,56



топлива обычно вводят в количестве 1–4 кг/т. Структурная формула ТРА приведена ниже.



The effect of the hydrophilic polymer TPA (thermal polyaspartate anion) on the physical-chemical properties of diesel fuel — the density, kinematic viscosity at 40°C, moisture content, pH, heat of combustion, 90 vol% distil-off temperature, and cetane number — is studied. It is shown that the moisture content and pH decrease considerably when TPA is introduced, while the heat of combustion and the cetane number increase considerably, which improves fuel quality.

Key words: diesel fuel, hydrophilic polymer, physical-chemical properties, cetane number, pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Changes in Diesel Fuel. — The Service Technician's Guide to Compression Ignition Fuel Quality. — 2007.
- Tsanaktsidis C. G., Christidis S. G., Tzilantonis G. T. — Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2010. — V. 46. — N. 3.
- ASTM D 1298–99. Standard Test Method for Density Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.
- ASTM D 445–06. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).
- ASTM D 1744–92. Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent.
- ASTM D 664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.
- ASTM D 4809–09a. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method).
- ASTM D86–10a. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.
- ASTM D976–66. Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels.
- ASTM D2276–06. Standard Test Method for Particulate Contaminant In Aviation Fuel by Line Sampling.

Топливо выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре, при этом полимер оставался нерастворенным [2]. Затем смесь дизельного топлива и ТРА фильтровали в соответствии с ASTM D 2276 [10] с использованием прибора Millipore. Результаты определения физико-химических свойств дизельного топлива после фильтрования приведены в табл. 2, а результаты его разгонки — на рисунке, б.

Из табл. 2 видно, что дизельное топливо до и после введения ТРА удовлетворяет требованиям греческого стандарта FEK 332/B/11-2–2004. При добавлении полимера плотность и кинематическая вязкость топлива практически не изменяются. Видно также, что дизельное топливо после введения ТРА содержит меньше (на 39%) воды и характеризуется меньшим (на 28%) кислотным числом, что обеспечивает уменьшение образования кристаллов льда при низких температурах и предотвращение коррозии в процессе хранения топлива. При введении ТРА в топливо происходит также увеличение его теплоты сгорания и цетанового числа, что повышает тепловой КПД, улучшает воспламеняемость топлива, снижает дымность двигателя.

Исследования

Таблица 2

Номер исследуемого эфира	Динамическая вязкость (Па·с) при частоте вращения, мин ⁻¹						
	9	15	27	45	81	135	243
<i>При 10°C</i>							
I	1,54	0,99	0,60	0,39	0,23	0,15	0,12
II	2,57	1,39	0,77	0,51	0,28	0,19	0,14
III	1,80	1,17	0,65	0,39	0,22	0,14	0,09
IV	1,54	0,99	0,65	0,41	0,26	0,20	0,16
V	2,16	1,70	1,37	1,13	0,94	0,72	0,81
VI	1,44	0,86	0,51	0,33	0,20	0,14	0,09
VII	1,54	1,08	0,65	0,41	0,24	0,17	0,12
VIII	1,54	0,93	0,60	0,39	0,23	0,14	0,095
IX	2,57	1,85	1,51	1,29	1,14	1,06	0,99
X	1,80	1,08	0,52	0,33	0,20	0,14	0,08
<i>При 0°C</i>							
I	1,54	1,08	0,65	0,41	0,29	0,21	0,17
II	2,32	1,54	0,86	0,57	0,40	0,34	0,27
III	1,64	1,08	0,65	0,41	0,26	0,18	0,12
IV	1,54	0,99	0,65	0,46	0,30	0,24	0,17
V	3,35	2,62	2,32	2,16	1,97	1,89	1,84
VI	1,54	0,93	0,51	0,33	0,22	0,16	0,11
VII	1,80	1,17	0,65	0,41	0,24	0,19	0,14
VIII	1,54	0,99	0,55	0,39	0,23	0,15	0,11
IX	3,19	2,47	2,19	1,95	1,74	1,66	1,61
X	1,54	0,93	0,55	0,36	0,22	0,14	0,09
<i>При -10°C</i>							
I	1,75	1,24	0,72	0,46	0,33	0,28	0,23
II	4,37	3,70	3,17	2,93	2,77	2,71	1,85
III	1,65	1,17	0,65	0,41	0,28	0,20	0,16
IV	1,80	1,24	0,69	0,52	0,39	0,31	0,28
V	4,89	4,32	3,91	3,52	3,32	3,26	1,85
VI	1,54	0,99	0,60	0,39	0,26	0,19	0,15
VII	1,80	1,17	0,69	0,43	0,30	0,23	0,19
VIII	1,44	0,99	0,60	0,39	0,26	0,20	0,16
IX	4,89	4,32	3,98	3,70	3,57	3,33	1,85
X	1,54	1,17	0,65	0,39	0,23	0,14	0,11
<i>При -20°C</i>							
I	1,96	1,24	0,86	0,67	0,54	0,47	0,43
II	7,62	6,79	6,26	5,81	5,54	5,38	4,88
III	2,06	1,40	0,82	0,67	0,49	0,45	0,40
IV	1,65	1,24	0,77	0,62	0,49	0,43	0,40
V	10,29	9,88	9,26	8,97	5,54	3,33	1,90
VI	1,44	0,93	0,60	0,41	0,27	0,21	0,19
VII	1,80	1,24	0,72	0,52	0,39	0,34	0,30
VIII	1,96	1,23	0,77	0,57	0,40	0,33	0,28
IX	5,66	4,88	4,30	4,06	3,89	3,31	1,85
X	1,54	1,17	0,65	0,41	0,28	0,19	0,15
<i>При -30°C</i>							
I	3,35	2,93	2,44	2,30	2,10	1,99	1,85
II	20,34	19,31	16,64	19,38	16,75	14,70	12,16
III	2,83	2,32	1,97	1,85	1,67	1,56	1,51
IV	2,57	2,01	1,63	1,44	1,29	1,17	1,24
V	51,14	48,45	44,86	44,14	42,47	34,81	19,34
VI	2,47	1,70	1,41	1,22	1,08	0,99	0,92
VII	2,47	1,85	1,37	1,22	1,12	1,02	0,95
VIII	1,96	1,24	0,82	0,67	0,52	0,46	0,41
IX	21,5	18,7	15,8	14,2	13,04	11,4	8,20
X	1,80	1,17	0,68	0,3346	0,31	0,25	0,21

шается: у эфира I в 12,8 раза, у эфира II — в 18,35 раза.

Резкое увеличение вязкости наблюдается при температуре -30°C . При этой температуре у диметилциклогексанового эфира ГЯК (II) она повышается более резко, чем у дибензилового эфира ГЯК (III). При частоте вращения 9 мин^{-1} вязкость у эфира II составляет $20,34 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а у эфира III — $2,83 \text{ Па}\cdot\text{с}$. С введением в молекулу симметричного эфира алифатического спиртового фрагмента вязкость понижается. Например, у симметричного эфира II она составляет $20,34 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а у несимметричного эфира VII — $2,47 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Симметричный эфир, в молекуле которого содержатся свободные гидроксильные группы, — диэтиленгликолевый эфир ГЯК V при 10°C тоже имеет высокую вязкость, но она в зависимости от частоты вращения изменяется менее резко: с $2,16 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при 9 мин^{-1} до $0,81 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при 243 мин^{-1} , т. е. в 2,67 раза.

Динамическая вязкость эфиров IV–VI, VII, VIII и X в температурном диапазоне от $+10$ до -20°C почти не зависит от температуры. У симметричных и несимметричных эфиров, в молекулах которых содержатся циклические, а также свободные гидроксильные группы, вязкость изменяется ощутимо. Например, у эфира V при $+10^{\circ}\text{C}$ она составляет $2,16 \text{ Па}\cdot\text{с}$, при 0°C — $3,35 \text{ Па}\cdot\text{с}$, при -10°C — $4,89 \text{ Па}\cdot\text{с}$, при -20°C — $10,29 \text{ Па}\cdot\text{с}$, при -30°C — $51,14 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Из приведенных данных видно, что вязкость не зависит от числа полярных центров (эфирных групп). Например, эфир IV, полученный этерификацией ангидрида ГЯК с оксипропилированным октанолом [3], в молекуле которого содержатся две сложноэфирные и две простые эфирные группы, и комплексный эфир VI [4], у которого в молекуле четыре сложноэфирные группы, имеют почти одинаковую вязкость.

Также выявлено, что при положительных температурах (при $+10^{\circ}\text{C}$) динамическая вязкость изменяется с частотой вращения более резко: например, у эфира I с повышением частоты вращения она уменьшается в 12,8 раза, у эфира II — в 18,4 раза, у эфира III — в 20 раз. С понижением температуры эта зависимость уменьшается. Например, при -30°C вязкость у эфира I с увеличением частоты вращения от 9 до 243 мин^{-1} снижается в 1,8 раза, у эфира II — в 1,7 раза, у эфира III — в 1,9 раза.

На основе результатов исследования можно сделать следующие выводы:

- сложные эфиры ГЯК являются неньютоновскими жидкостями;
- с введением циклических, а также ОН-групп в состав спиртового фрагмента динамическая вязкость повышается, особенно при отрицательных температурах;
- зависимость динамической вязкости от частоты вращения проявляется более резко.

The correlation the dynamic viscosity of hexenyl succinic acid esters and their chemical structure is investigated in a wide temperature range from -30 to $+10^{\circ}\text{C}$ for different rotation frequency.

Key words: *hexenyl succinic acid esters, chemical structure, dynamic viscosity.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедьяров М. А. Химия синтетических масел. — Л.: Химия, 1989. — С. 236.
2. А. с. 1241672 (СССР).
3. Мамедьяров М. А., Алиева Ф. Х. — ХТТМ. — 1994. — № 4. — С. 26.
4. Мамедьяров М. А., Алиева Ф. Х. — Процессы нефтехимии и нефтепереработки. — 2000. — № 1. — С. 40.
5. Пат 1814284 (РФ).
6. Алиева Ф. Х. — Процессы нефтехимии и нефтепереработки. — 2008. — № 2. — С. 17.

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, нефти, 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.

Математическая зависимость сорбционной способности адсорбентов с добавками асфальтитов от их природы и структуры

Выявлена устойчивая зависимость удерживающей способности углеродных адсорбентов по газам от структуры и полярности их поверхности. Эта зависимость позволяет предсказывать сорбционные свойства и определять их параметры по хроматографическим данным. Наибольшее влияние на сорбционную способность молекул с высокой полярностью оказывает не общий объем микропор, а ширина их распределения по размерам и полярность поверхности сорбентов.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты, сорбционные свойства.

Адсорбенты, полученные из нефтяных остатков (асфальтитов, остатков пропановой деасфальтизации, концентратов асфальтеновых соединений из кислых и прямогонных гудронов), отличаются от промышленных адсорбентов большей сорбционной способностью при одинаковой пористой структуре благодаря более высокому содержанию гетероатомов и, следовательно, высокой полярности поверхности [1, 2].

В данной статье описаны технология получения адсорбентов с добавкой асфальтита, их свойства и математическая зависимость, которая учитывает сорбционную способность адсорбентов, общий объем микропор, ширину их распределения по размерам, а также полярность поверхности, характеризующую содержанием гетероатомов.

Углеродные адсорбенты формировали по известной промышленной схеме [1] из шихты, содержащей тощий пропопьевский уголь (шахта Центральная) с содержанием 13,4% летучих веществ, 7% мас. золы. Асфальтит, полученный деасфальтизацией бензином гудрона арланской нефти, содержал 62% асфальте-

нов, 15% смол. Для получения адсорбентов использовали шихту % мас.: асфальтит — 15, древесная смола — 26,5, каменноугольная пыль — 58,5. Давление формования составляло 25 МПа.

Измельченные асфальтиты смешивали при 50–80°C с древесной смолой и каменноугольной пылью. После перемешивания полученную смолу формовали, продавливая через фильтры с диаметром ячеек $2 \cdot 10^{-3}$ м на гидравлическом прессе под давлением 12–25 МПа. Гранулы выдерживали на воздухе при 20°C в течение 4–6 ч, затем разламывали на отрезки длиной $(5–10) \cdot 10^{-3}$ м и высушивали во вращающейся барабанной электропечи при 100°C в атмосфере диоксида углерода в течение 30 мин. Карбонизацию гранул проводили в той же печи и той же атмосфере за два прохода. Насыпная плотность карбонизованных гранул составляла 645–650 кг/м³, суммарный объем пор — $(4,2–4,3) \cdot 10^{-4}$ м³/кг, прочность — 87%.

Активацию углей сначала проводили до малых обгаров (менее 10% мас.) в течение 40 мин при 800°C, а затем — при 800–820°C в атмосфере водяного пара.

При обгарах менее 10% суммарные объемы пор увеличиваются с уменьшением критического диаметра d молекул пикнометрических веществ, по которому определяли объем пор, в ряду: CH_3OH ($d = 0,44$ мм) → C_6H_6 ($d = 0,58$ мм) → CCl_4 ($d = 0,688$ мм), что указывает на наличие пор молекулярных размеров. При дальнейшей активации при обгарах более 10% объемы пор по различным веществам сближаются, т. е. явление ультрамикропористости исчезает.

Обладая развитой первой микропористой структурой (структурная константа W_{01} достигает $4,2 \cdot 10^{-4}$ м³/кг), полученные образцы превосходят по параметрам сорбционных свойств такие промышленные активные угли, как БАУ, КАД-иодный, АГ-2 и АР-3, причем при обгарах 20–30% они отличаются и значительно более узким распределением микропор, которое характеризуется низкими значениями константы V_1 : до $0,4 \cdot 10^{-6}$. Кроме того, полученные адсорбенты по сравнению с промышленными имеют более высокую характеристическую способность ($E_{\text{сорб}} = 30,8$ кДж/моль) и, следовательно,

Таблица 1

Образец адсорбента	Структурная константа		Содержание гетероатомов, % мас.				Удерживаемый объем, см ³ /см ³			
	W_{01}	$B_1 \cdot 10^6$	O	S	N	$\Sigma(O + S + N)$	по азоту V_{N_2}	по метану V_{CH_4}	по диоксиду углерода V_{CO_2}	по ксенону V_{Xe}
2	0,097	0,42	7,45	0,60	0,60	8,65	5,1	23,8	110,3	385,0
3А	0,091	0,44	12,20	0,60	0,80	13,60	4,7	19,4	95,0	364,0
3Б	0,108	0,41	13,10	0,50	0,40	14,00	4,4	17,5	76,2	320,0
4А	0,098	0,39	14,25	0,60	0,75	15,60	5,8	20,1	85,0	365,0
4Б	0,150	0,70	14,30	0,55	0,65	15,50	4,9	15,4	58,6	268,0
6А	0,075	0,44	9,45	0,80	0,60	10,85	3,6	18,2	77,3	263,0
6Б	0,088	0,41	9,60	0,75	0,60	10,95	4,2	19,8	91,0	310,0
6В	0,096	0,41	9,70	0,75	0,58	11,03	5,1	21,3	105,0	336,0
6Г	0,106	0,43	10,10	0,70	0,55	11,35	6,1	23,1	108,3	360,0
7А	0,067	0,65	6,70	1,70	0,85	9,25	3,8	12,7	55,5	120,0
7Б	0,074	0,64	8,15	1,30	0,80	10,25	4,6	13,0	61,0	132,0
СКТ	0,210	0,83	10,10	1,0	0,21	11,31	4,9	9,0	29,7	98,82

должны обладать высокой сорбционной способностью по плохо сорбируемым газам.

Даже при обгарах до 70% адсорбенты сохраняют высокую механическую прочность. Развитые объемы микропор ($V_{ми} \leq 0,30$ м³/м³) и мезопор ($V_{ме} \leq 0,1$ м³/м³) обеспечивают им высокую сорбционную способность по парам органических растворителей (до 200 кг/м³ по бензолу в статических условиях) и веществ из растворов (до 110% по иоду и до 78% по метиленовому голубому). Такая сорбционная способность превосходит сорбционную способность выпускаемых для этих целей промышленных адсорбентов.

Сорбционную способность адсорбентов определяли методом газодсорбционной хроматографии, который является одним из наиболее точных и экспрессных методов анализа [3]. Адсорбционные и разделительно-селективные свойства оценивали по удельному удерживаемому объему газов. Проявительный хроматографический анализ проводили в следующих условиях: длина колонки — 1 м; внутренний диаметр — 4 мм; температура хроматографической колонки — 28, 110, 160°C; газ-носитель — гелий; скорость его пропускания — 41±0,1 мл/мин; объем дозы адсорбата — 1 см³; объем загружаемого в колонку

образца — 12 см³; фракция адсорбента — 0,25–0,5 мм.

В процессе исследований определяли удерживаемые объемы газов N₂, CH₄, CO₂ и Xe при температуре 20°C и скорости газ-носителя — He 60 см³/м, т. е. в условиях, наиболее соответствующих существующим в промышленных воздухоочистительных установках. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что полученные образцы по удерживающей способности плохосорбируемых газов превосходят промышленный высококачественный активный уголь СКТ.

По экспериментальным данным для 30 образцов адсорбентов, в том числе и промышленного (в табл. 1 приведены данные для части образцов), были получены математические функционально-эмпирические зависимости удерживаемых объемов V_R (см³/см³) по газам N₂, Xe, CH₄ и CO₂ от структурных констант W_{01} (см³/см³) и $B_1 \cdot 10^6$, характеризующих соответственно объем микропор сорбента и ширину их распределения по

размерам, а также от содержания гетероатомов O, S и N (% мас.), ответственных за полярность поверхности адсорбентов.

Были рассмотрены четыре уравнения для описания этих зависимостей:

$$V_R = AW_{01}^{\alpha_W} B_1^{\alpha_B} (O+S+N)^{\alpha_{O+S+N}}; \quad (1)$$

$$V_R = AB_1^{\alpha_{BW}} (O+S+N)^{\alpha_{O+S+N}}; \quad (2)$$

$$V_R = AW_{01}^{\alpha_W} B_1^{\alpha_B} (O+S)^{\alpha_{O+S}} N^{\alpha_N}; \quad (3)$$

$$V_R = AB_1^{\alpha_{BW}} (O+S)^{\alpha_{O+S}} N^{\alpha_N}, \quad (4)$$

где A — постоянный множитель; $\alpha_W, \alpha_B, \alpha_{O+S+N}, \alpha_{O+S}, \alpha_N$ — показатели степени.

В табл. 2 приведена характеристика исследуемых газов, а в табл. 3 — значения постоянного множителя A и показателей α_i степени для каждого варианта зависимости. По абсолютной величине суммарного коэффициента k множественной корреляции можно выявить вид зависимости: при $k \leq 0,2$ регрессии не наблюдается, при $0,2 \leq k \leq 0,8$ зависимость регрессионная, при $0,8 \leq k \leq 0,98$ она корреляционная, а

Таблица 2

Газ	Критический размер d молекулы, нм	Поляризуемость, нм ³
Азот	0,310	0,174
Метан	0,400	0,260
Диоксид углерода	0,280	0,290
Ксенон	0,436	0,401

Таблица 3

Газ	Множитель A	Показатель степени					Модуль суммарного коэффициента k множественной корреляции
		α_W	α_B	α_{O+S+N}	α_{O+S}	α_N	
Уравнение (1)							
N ₂	3,7	0,08	-0,26	0,09	—	—	0,58
CH ₄	5,0	—	-0,72	0,37	—	—	0,77
CO ₂	12,2	—	-0,89	0,43	—	—	0,80
Xe	8,2	—	-1,1	1,2	—	—	0,61
Уравнение (2)							
N ₂	2,8	—	-0,26	0,13	—	—	0,61
CH ₄	4,1	—	-0,71	0,41	—	—	0,80
CO ₂	14,9	—	-0,90	0,42	—	—	0,82
Xe	7,4	—	-1,1	1,2	—	—	0,63
Уравнение (3)							
N ₂	5,5	0,1	-0,26	—	0,10	0,08	0,60
CH ₄	6,1	—	-0,71	—	0,36	0,05	0,66
CO ₂	20,2	—	-0,87	—	0,37	—	0,72
Xe	7,4	—	-1,1	—	1,2	—	0,63
Уравнение (4)							
N ₂	2,9	—	-0,25	—	0,14	0,05	0,61
CH ₄	4,5	—	-0,70	—	0,38	0,03	0,72
CO ₂	18,2	—	-0,86	—	0,39	—	0,76
Xe	8,2	—	-1,1	—	1,1	—	0,67

при $0,98 \leq k < 1$ — функциональная зависимость.

Результаты расчета по уравнениям (1–4) соответствуют экспериментальным данным: для азота — с точностью 9%, для метана и диоксида углерода — 6%, для ксенона — 5%. Из приведенных данных следует, что исследуемые зависимости описывают регрессионную ($k = 0,6–0,8$), а в отдельных случаях и корреляционную ($k > 0,8$) взаимосвязь параметров и, следовательно, имеют реальный физический смысл.

Степенные показатели α_B для всех газов имеют отрицательные значения, что свидетельствует об обратной пропорциональной зависимости удерживаемых объемов от константы B . Кроме того, константа B , очевидно, имеет определенные значения, так как степенные показатели α_B для азота, метана и диоксида углерода по величине почти вдвое превышают остальные показатели. Введение новых переменных не оказывает существенного влияния на α_B . Это означает, что описываемая зависимость V_R от B устойчивая.

Степенные показатели α_W , даже для газа с наименьшей поляризуемостью молекул — азота, имеют небольшие значения (0,08–0,1), определяемые со значительной погрешностью. Отсюда следует, что V_R зависит от W_{01} прямо пропорционально, но в значительно меньшей степени, чем от B . Для более поляризуемых газов достоверные значения α_W определить не удалось, так как они находятся на уровне погрешностей, и описать в этом случае зависимость V_R от W_{01} не представилось возможным. На это же указывает и то, что отсутствие W_{01} в уравнениях (2) и (4) мало сказывается на показателях при других параметрах, и при этом функционально-эмпирическим уравнениям для метана, диоксида углерода, ксенона соответствует более высокое значение k , т. е. они лучше описывают рассматриваемую зависимость.

Удельный вес показателей α_{O+S+N} возрастает с увеличением поляризуемости газов. Следовательно, удерживаемый объем прямо пропорционален

суммарному количеству гетероатомов, и для высокополяризуемых газов эта зависимость наряду с влиянием распределения микропор играет определяющую роль. Следует отметить, что введение для высокополяризуемых газов CO₂ и Xe других параметров не оказывает существенного влияния на показатели α_{O+S+N} , что подтверждает существенную зависимость V_R от суммарного количества гетероатомов, причем в основном серы и кислорода, так как показатель α_{O+S} имеет практически те же значения, что и показатель α_{O+S+N} .

Итак, из всех рассмотренных уравнений наибольшую роль играет уравнение (2). Для малополяризуемых газов, например для азота, целесообразно использовать уравнение (1), учитывающее параметр W_{01} .

Поскольку зависимость определена для адсорбентов с различными элементным составом и пористой структурой, в том числе и для промышленных углей, можно ожидать, что она окажется приемлемой для широкого круга сорбентов.

Применение предложенных уравнений ограничено для малообгарных адсорбентов из-за наличия у них молекулярно-ситовых свойств, при которых структурные константы W и B , определенные по изотерме адсорбции бензола, не описывают всю микропористую структуру. Другое ограничение — наличие второй микропористой структуры, описываемой четырьмя константами: W_{01} , W_{02} , B_1 , B_2 .

Таким образом, выявлена устойчивая зависимость удерживаемой способности по газам от структуры и полярности поверхности углеродных адсорбентов, которая позволяет предсказывать сорбционные свойства активных углей и определять их параметры по хроматографическим данным.

Установлено, что для сорбируемых молекул с высокой поляризуемостью наибольшее влияние на сорбционную способность оказывает не общий объем микропор, а ширина их распределения по размерам, а также полярность поверхности сорбентов.

A stable dependence of the gas retentivity of carbon adsorbents on the structure and polarity of their surface is found. This relation makes it possible to predict the sorption properties and determine their parameters from chromatographic data. The sorptivity of molecules with high polarizability is affected most by the width of the pore size distribution and the polarity of the sorbent surface and not by the total volume of the micropores.

Key words: carbon adsorbents, sorption properties.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю. В. Нефтяные остатки. — СПб.: Рикон, 2008. — 219 с.
2. Pokonova Yu. V. — Fuel Sci. & Technol. International. — 1991. — V. 9. — № 10. — P. 1245–1256.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 86 с.

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-Моссалями, Валид Е. Махмуд, А. Аль-Оваис, Х. М. Арафа
King Abdelaziz University, King Saud University, Tabuk University (Saudi Arabia)

Получение и исследование влияния наночастиц пентаоксида ванадия на диэлектрическую релаксацию и проводимость переменного тока поливинилового спирта

В интервале температур 20–150 °С при разных частотах исследованы диэлектрические параметры: диэлектрическая постоянная, диэлектрические потери и тангенс угла диэлектрических потерь поливинилового спирта, содержащего 0–0,8% мас. пентаоксида ванадия. С использованием графиков Коула–Коула определены статическая диэлектрическая постоянная и диэлектрическая постоянная при бесконечно большой частоте. Время релаксации определяли из зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры при разных частотах.

Выявлено, что характеристики релаксации подчиняются уравнению Аррениуса, энергия активации уменьшается со снижением содержания в поливиниловом спирте пентаоксида ванадия. При исследовании диэлектрической релаксации при постоянной частоте в зависимости от температуры выявлены два типа релаксационных процессов: диполь-сегментного движения (α -релаксация) и движения дипольной группы боковой цепи (β -релаксация). На основе модели коррелированного прыжкового движения носителей заряда объяснена проводимость переменного тока в системе поливиниловый спирт–пентаоксид ванадия.

Ключевые слова: пентаоксид ванадия, поливиниловый спирт, время релаксации, прыжковое движение носителей заряда.

Исследование диэлектрических свойств полимеров — диэлектрической постоянной, тангенса угла диэлектрических потерь, проводимости переменного тока в широком интервале частот и температур, силы диэлектрического пробоя позволяет оценить их изолирующие свойства. Подобные исследования необходимы для выявления структурных характеристик полимеров.

В последние годы значительное внимание уделяется полимерам, содержащим оксиды тяжелых металлов, по результатам исследований которых накоплена ценная информация об их структурных превращениях. Полимеры, содержащие ионы ванадия, привлекают ученых благодаря возможности их применения в запоминающих и переключающих устройствах. Цель данной работы — исследование влияния ионов ванадия на

структуру поливинилового спирта посредством последовательного изучения диэлектрических свойств в относительно широком диапазоне температур и частот.

Пленки поливинилового спирта (средняя молекулярная масса — 17 000 г/моль), наполненные наночастицами пентаоксида ванадия (плотность — 6000 кг/м³, размер частиц — 8 нм) в концентрациях 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1% мас. получали следующим образом. Поливиниловый спирт в количестве 6 г растворяли в 100 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 2 ч при температуре 90 °С до получения вязкого прозрачного раствора. Пентаоксид ванадия растворяли в деионизированной воде, этот раствор добавляли к раствору полимера. Полученный раствор оставляли на 24 ч при комнатной температуре, после чего переливали его в стеклянную посуду

и высушивали в сухой атмосфере при комнатной температуре. Для снижения остаточного содержания растворителя образцы помещали в электрическую печь и выдерживали в течение 48 ч при 60 °С. Толщина полученной пленки составляла $0,1 \pm 0,02$ мм.

Микроструктуру и распределение частиц по размерам исследовали методом трансмиссионной электронной микроскопии на приборе Zeiss EM 10, работающем при 100 кВ. Порошок пентаоксида ванадия готовили из суспензии пентаоксида ванадия в дистиллированной воде. Для того, чтобы коллимировать крупные частицы, суспензию центрифугировали. Затем каплю суспензии помещали на углеродную сетку и высушивали при температуре 100 °С.

Исследование рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре A Philips PW 1370 при 35 кВ и 15 мА с исполь-

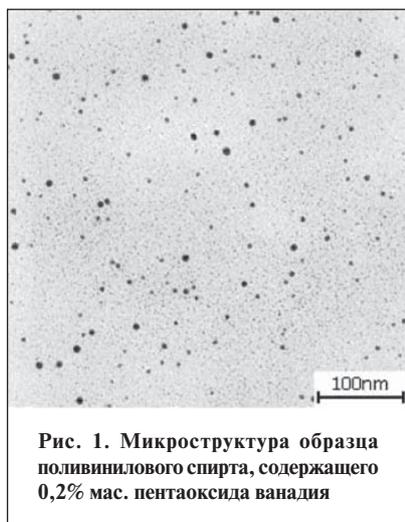


Рис. 1. Микроструктура образца поливинилового спирта, содержащего 0,2% мас. пентаоксида ванадия

зованием излучения кобальта ($\lambda = 0,1789$ нм) и монохроматизирующего никелевого фильтра. Скорость сканирования в интервале $4 \leq 2\theta \leq 80$ составляла $2\theta/\text{мин}$. Измерения характеристик переменного тока проводили с помощью измерительного моста RCL (3531Z-Hitester, Nioki, Япония).

Микроструктура и распределение частиц по размерам свежеприготовленной смеси поливинилового спирта и 0,2% мас. пентаоксида ванадия приведены соответственно на рис. 1 и 2. Видно, что образец характеризуется равномерным распределением частиц по размерам, при этом частицы имеют небольшой размер и сферическую форму. Сферические частицы диаметром $4,3 \pm 1,2$ нм равномерно распределены в матрице поливинилового спирта. Средний размер частиц в образцах, содержащих 0,4, 0,6, 0,8 и 1% мас. пентаоксида ванадия (соответственно $9,4 \pm 0,5$; $13,2 \pm 1,4$; $25,2 \pm 1,3$ и $33,1 \pm 2,5$ нм), больше, чем частиц в образце с 0,2% мас. добавки, что обусловлено склонностью наночастиц к агрегации.

Результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии композиции поливинилового спирта с 0,2% мас. пентаоксида ванадия показаны на рис. 3. Для сравнения

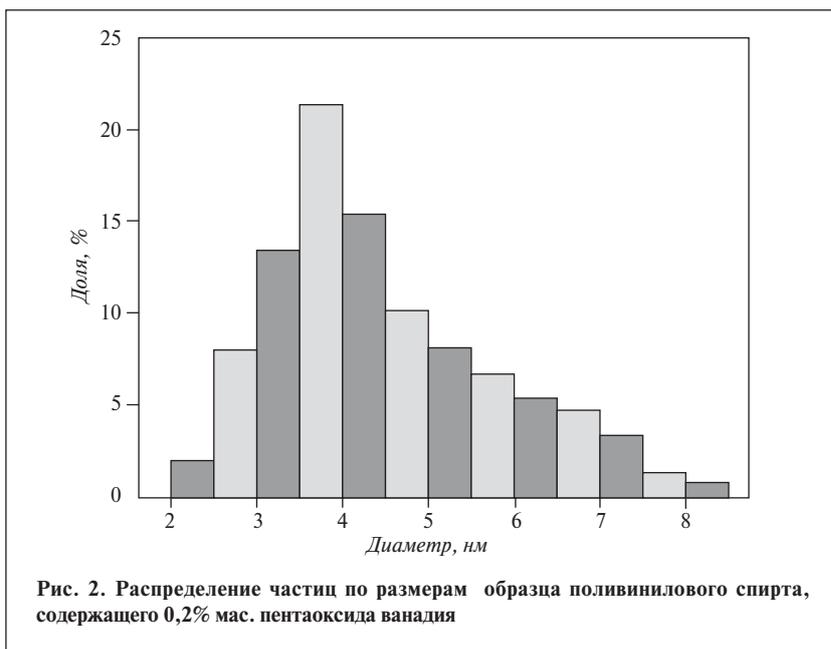


Рис. 2. Распределение частиц по размерам образца поливинилового спирта, содержащего 0,2% мас. пентаоксида ванадия

на этом же рисунке приведены пики чистых поливинилового спирта и пентаоксида ванадия. Для исследуемого образца характерны широкие пики, обусловленные тем, что решетка пентаоксида ванадия перекрывается диффузионным рассеянием в присутствии поливинилового спирта. Кроме того, степень кристалличности исследуемого образца значительно меньше, чем чистого нанопорошка пентаоксида ванадия, что объясняется переслоением поливинилового спирта и наночастиц пентаоксида ванадия. Высокий пик при $2\theta = 11,25^\circ$, характерный для исследуемого образца, у пентаоксида ванадия появляется при $2\theta = 12,78^\circ$. Средний размер кристаллитов композиции поливинилового спирта–0,2% мас. пентаоксида ванадия, вычисленный по формуле Шерера, составляет $9,2 \pm 0,2$ нм, а чистого порошка пентаоксида ванадия — $7,9 \pm 0,1$ нм.

Далее исследовали диэлектрические свойства чистого поливинилового спирта и его композиций с пентаоксидом ванадия. На рис. 4 приведена зависимость от частоты диэлектрической постоянной чистого поливинилового

спирта и его композиции с 0,2% мас. пентаоксида ванадия при разных температурах. Видно, что диэлектрическая постоянная непрерывно уменьшается с увеличением частоты и становится постоянной при частоте 10 кГц. В интервале частот 1–10 кГц

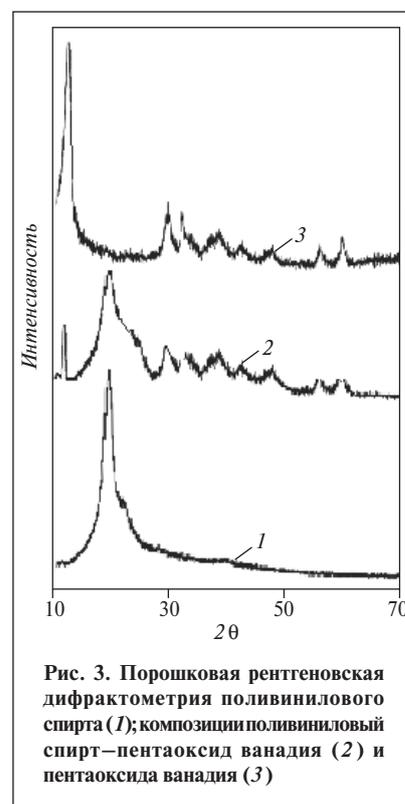
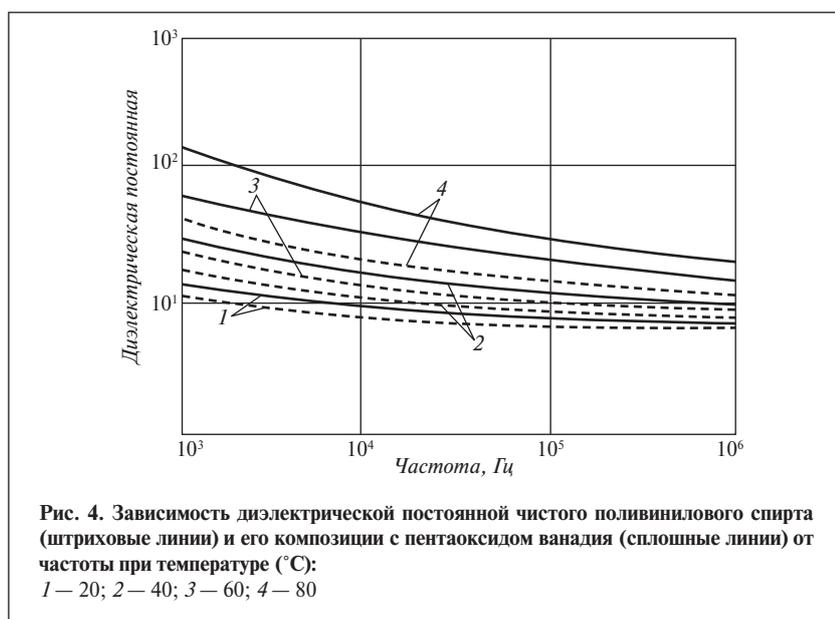


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактометрия поливинилового спирта (1); композиции поливинилового спирта–пентаоксид ванадия (2) и пентаоксида ванадия (3)



наблюдается резкое снижение диэлектрической постоянной, что обусловлено склонностью диполей в макромолекулах ориентироваться при низких частотах в направлении наложенного поля. При высоких частотах диполи не могут ориентироваться в направлении поля, в результате чего диэлектрическая постоянная уменьшается [1].

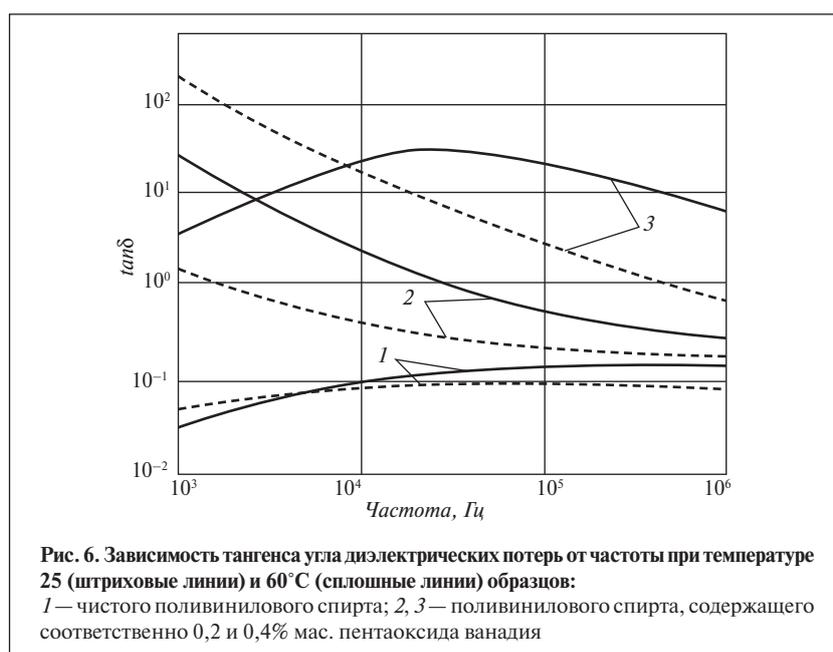
На рис. 5 приведена зависимость от концентрации пентаоксида ванадия диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь композиций при комнатной температуре. Видно, что с увеличением содержания пентаоксида ванадия до 0,4% мас. диэлектрическая постоянная и



диэлектрические потери увеличиваются, а затем снижаются. При наличии в матрице пентаоксида ванадия поливинилового спирта ванадий находится в виде ионов V^{4+} комплексов VO^{2+} . Данные комплексы могут быть причиной дефектов связей, создающих каналы миграции зарядов, что приводит к накоплению объемной поляризации. Последнее обстоятельство обуславливает увеличение диэлектрических характеристик композиций. При

высоких (>0,4% мас.) концентрациях пентаоксида ванадия ванадий присутствует в композициях главным образом в виде ионов V^{5+} , которые участвуют в формировании пространственной сетки, делая ее более жесткой, что может быть причиной снижения диэлектрических характеристик.

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь чистого поливинилового спирта и его композиций с пентаоксидом ванадия от частоты при температурах 25 и 60°C приведена на рис. 6. Видно, что при температуре 25°C процесс релаксации характерен только для чистого поливинилового спирта при частоте около 100 кГц. Для композиций поливинилового спирта—пентаоксид ванадия релаксация наблюдается при частоте около 10 кГц и температуре 60°C. При частотах выше 10 кГц значение $\tan\delta$ снижается во всех рассмотренных случаях. Для композиций поливинилового спирта—пентаоксид ванадия, вследствие их большей электропроводности, характерно большее значение $\tan\delta$, чем для чистого поливинилового спирта [2]. Из рис. 6 также видно, что $\tan\delta$ в значительной степени зависит



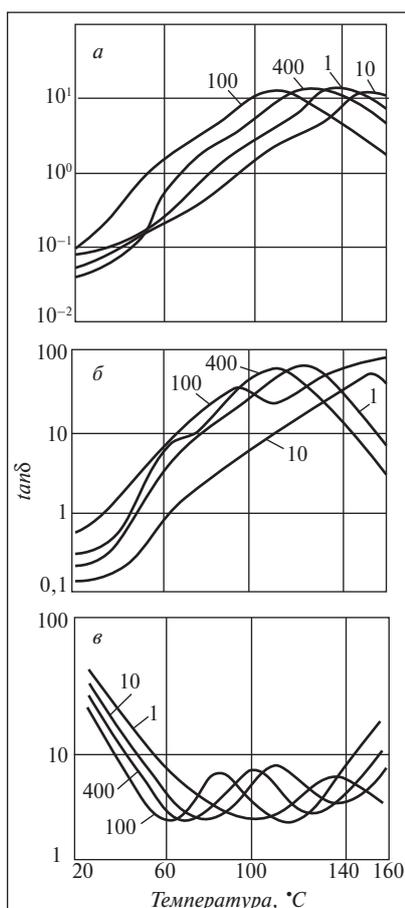


Рис. 7. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь при различных частотах, Гц (см. цифры на кривых) от температуры для образцов:
 а — чистого поливинилового спирта;
 б, в — поливинилового спирта при содержании соответственно 0,2 и 0,4% мас. пентаоксида ванадия

от температуры, определяющей процесс релаксации.

Для исследования зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры при разных частотах была предпринята попытка рассмотрения процесса биполярной релаксации чистого поливинилового спирта и его композиций с пентаоксидом ванадия. На **рис. 7, а** приведены спектры диэлектрической релаксации чистого поливинилового спирта при разных частотах. С увеличением частоты пик релаксации смещается в сторону больших температур, при этом частота релаксации увеличивается

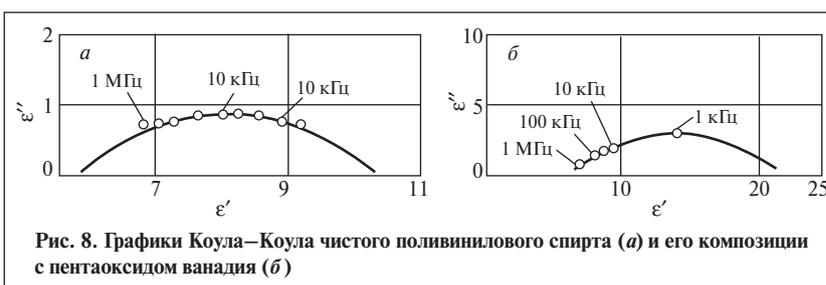


Рис. 8. Графики Коула–Коула чистого поливинилового спирта (а) и его композиции с пентаоксидом ванадия (б)

с температурой. Из **рис. 7, б и в** видно, что кривые характеризуются двумя областями пиков. Первая (β -релаксация) находится при температуре ниже точки стеклования. Причиной релаксации в этом случае являются диполи боковых групп. Вторая область пиков релаксации (α -релаксация) находится выше температуры стеклования. В этом случае релаксация происходит в результате перемещения дипольных сегментов основной цепи [3].

Наличие двух областей пиков релаксации свидетельствует о том, что для композиций поливинилового спирта с пентаоксидом ванадия характерны два типа релаксационных процессов с разным временем релаксации. Для оценки степени отклонения релаксационных процессов композиций поливинилового спирта с 0,2% мас. пентаоксида ванадия от единственного релаксационного процесса поливинилового спирта были построены графики Коула–Коула [4] при температуре 20°C (**рис. 8, а, б**). Из графиков были определены распределение времени α релаксации, статическая диэлектрическая постоянная ϵ_s и диэлектрическая постоянная при бесконечно большой частоте ϵ_∞ . Эти характеристики для чистого поливинилового спирта равны: $\alpha = 0,54$, $\epsilon_s = 10,3$, $\epsilon_\infty = 5,8$, а для композиции поливиниловый спирт–пентаоксид ванадия $\alpha = 0,52$, $\epsilon_s = 21,5$, $\epsilon_\infty = 6,5$. Из приведенных данных видно, что пентаоксид ванадия значительно влияет на диэлектрические характеристики поливинилового спирта.

Время релаксации τ для биполярного процесса ориентации при температуре ниже точки стеклования определяли из **рис. 6 и 7**. График изменения времени релаксации от температуры приведен на **рис. 9**. Зависимость времени релаксации от температуры описывается уравнением Аррениуса [5]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT),$$

где E_a — энергия активации процесса релаксации; k — постоянная Больцмана; τ_0 — предэкспоненциальный множитель; T — абсолютная температура.

Выявлено, что энергия активации уменьшается с увеличением мольного содержания пентаоксида ванадия в образцах.

По результатам исследования диэлектрических характеристик поливинилового спирта и его композиций с пентаоксидом ванадия можно сделать следующие выводы:

- диэлектрическая постоянная, диэлектрические потери и тангенс угла диэлектрических потерь зна-



Рис. 9. Зависимость времени релаксации от обратной температуры при содержании в образцах (% мас.) пентаоксида ванадия:
 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6

чительно зависят от температуры и частоты и при введении пентаоксида ванадия в поливиниловый спирт увеличиваются;

- процессы релаксации чистого поливинилового спирта и

его композиции с пентаоксидом ванадия различаются;

- время релаксации композиции поливинилового спирта и пентаоксида ванадия снижается с увеличением температуры и со-

держания пентаоксида ванадия;

- при постоянной температуре время релаксации композиции поливинилового спирта—пентаоксид ванадия меньше, чем чистого поливинилового спирта.

The dielectric constant, the dielectric losses, and the tangent of the angle of the dielectric losses of polyvinyl alcohol containing 0.8 wt% vanadium pentoxide are studied at different frequencies in the temperature range 20–150 °C. Cole–Cole plots are used to determine the static dielectric constant and the dielectric constant at infinite frequency. The relaxation time is determined from the temperature dependence of the tangent of the angle of dielectric losses at different frequencies. It is found that the relaxation characteristics show Arrhenius behavior, the activation energy decreasing with diminishing vanadium pentoxide content in polyvinyl alcohol. The study of the dielectric relaxation at constant frequency as a function of temperature showed two types of relaxation processes: dipole-segment motion (α -relaxation) and side chain dipole group motion (β -relaxation). The ac conductivity in the system polyvinyl alcohol—vanadium pentoxide is explained on the basis of a correlated hopping model.

Key words: vanadium pentoxide, polyvinyl alcohol, relaxation time, hopping motion of charge carriers.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reicha F. M., El-Hit, M., El-Sonabati A. Z. et al. — J. Phys. D. Appl. Phys. — 1991. — V. 24. — P. 369.
2. Singh K. P. — Ph.D. Thesis. — India, Banaras Hindu University, 1994.
3. Tager A. — Physical Chemistry of Polymers. — Moscow: Mir, 1978. — 313 p.
4. Cole R. H., Cole K. S. — J. Chem. Phys. — 1941. — V. 9. — P. 341.
5. Suzuki A., Matsuoka Y. — J. Appl. Phys. — 1995. — V. 77. — P. 965.

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.

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.

Влияние гранулометрического состава породы и содержания в ней воды на естественную деградацию дизельного топлива в зоне верхних грунтовых вод

Для исследования влияния гранулометрического состава породы и содержания в ней воды на миграцию и естественную деградацию дизельного топлива в приповерхностном слое использовали пять имитирующих колонок. Естественную деградацию топлива наблюдали в течение 90 сут. Показано, что с увеличением размера зерен породы содержание в ней воды, которая не может быть замещена дизельным топливом, уменьшается. Увеличение содержания воды благоприятно влияет на естественную деградацию дизельного топлива.

Ключевые слова: гранулометрический состав, содержание воды, природная деградация, дизельное топливо, зона верхних грунтовых вод.

В процессах транспортирования, переработки и использования нефтепродуктов зачастую возможны утечки углеводородов или их аварийные разливы [1, 2]. Загрязнение грунтовых вод нефтепродуктами стало одной из серьезных экологических проблем [3–5]. Существует ряд методов рекультивации земель и очистки грунтовых вод от нефтепродуктов: их откачивание, воздушный барботаж, экстракция углеводородов паром и биологическая рекультивация на месте [6–8]. Однако перечисленные методы чрезвычайно энергоемки или могут повредить структуру почвы [3, 9–12]. В последние годы большой интерес вызывает процесс естественной деградации углеводородов. В работах [13, 14] показано, что в благоприятных геохимических условиях естественная деградация является экономически эффективным передовым методом очистки почвы и грунтовых вод от загрязнителей. Кроме того, данный метод не нарушает структуру почвы [13, 14].

Естественная деградация загрязнителей в почве и грунтовых водах происходит в результате природных процессов, приводящих к снижению содержания или токсичности загрязнителей. Эти процессы включают биodeградацию, рассеивание, растворение, адсорбцию, испарение, химическую или биологическую стабилизацию или разложение загрязнителей [15–18]. Согласно работе [3], естественная деградация летучих ароматических углеводородов в поверхностном слое почвы происходит в результате их испарения и рассеивания. В дополнение к этому, в почве может происходить биodeградация углеводородов, определяющими параметрами которой являются свойства почвы и локальная популяция почвенных микроорганизмов [19, 20]. Поскольку свойства данной почвы микроорганизмы могут перерабатывать целый ряд углеводородов [21], даже в почве Субантарктики имеются значительные популяции микроорганизмов, способствующих биodeградации

углеводородов [22]. Естественная деградация загрязнителей широко изучена. Показано, например, что деградации хлорированных растворителей благоприятствуют восстановительные условия среды [23]. Исследования, проведенные в полевых условиях, показали, что 1,2-дихлорэтан подвергается биodeградации в винилхлорид и этилен в естественной бескислородной восстановительной среде [14]. Естественная деградация может использоваться и для рекультивации грунтов, загрязненных метил-*трет*-бутилового эфира [16]. Таким образом, естественная деградация играет важную роль в восстановлении физических, химических и биологических свойств загрязненных почв [24, 25].

Изучению гранулометрического состава и содержания воды на естественную деградацию дизельного топлива в зоне верхних грунтовых вод посвящено относительно небольшое число работ. Цель данной работы — количественное определение влияния содержания воды в песке и его

гранулометрического состава на деградацию дизельного топлива в зоне верхних грунтовых вод.

В экспериментах использовали поставленные «Beijing Chemical Company» тетрахлорид углерода, этанол, ацетон, фосфат натрия, хлопковый адсорбент и безводный сульфат натрия, качество которых соответствовало требованиям к аналитическим реактивам. Дизельное топливо было получено на военной заправочной станции г. Джилин (Китай). Песок был доставлен с реки Йитонг (Китай). Песок просеивали и разделяли на крупный (размер частиц 0,5–2 мм), средний (0,25–0,5 мм) и мелкий (0,075–0,25 мм).

Серии сравнительных экспериментов проводили с использованием пяти цилиндрических колонок из органического стекла, наполненных песком. Длина колонок составляла 60 см, внутренний диаметр — 17 см (рис. 1). Условия проведения экспериментов во всех пяти колонках приведены в табл. 1. Подачу дизельного топлива в колонки осуществляли со скоростью 100 мл/сут. в течение 30 сут. В процессе эксперимента колонки оставались открыты-

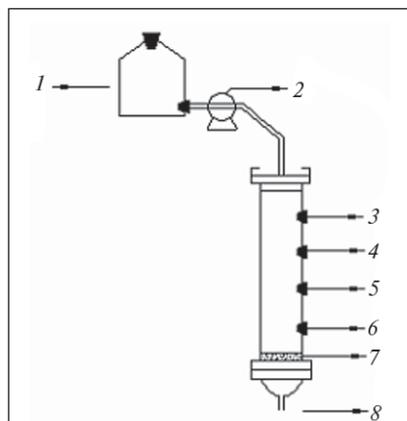


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования естественной деградации дизельного топлива: 1 — емкость; 2 — вакуумный насос; 3, 4, 5, 6 — отверстия для отбора проб песка; 7 — кварцевый песок; 8 — отверстие для вывода просочившейся жидкости

Таблица 1

Колонки	Среда — песок	Содержание воды, %	Насыпная плотность, кг/м ³
1	Крупный	12,01	1676
2	Средний	15,22	1615
3	Мелкий	17,13	1380
4	Средний	0,66	1469
5	То же	8	1586

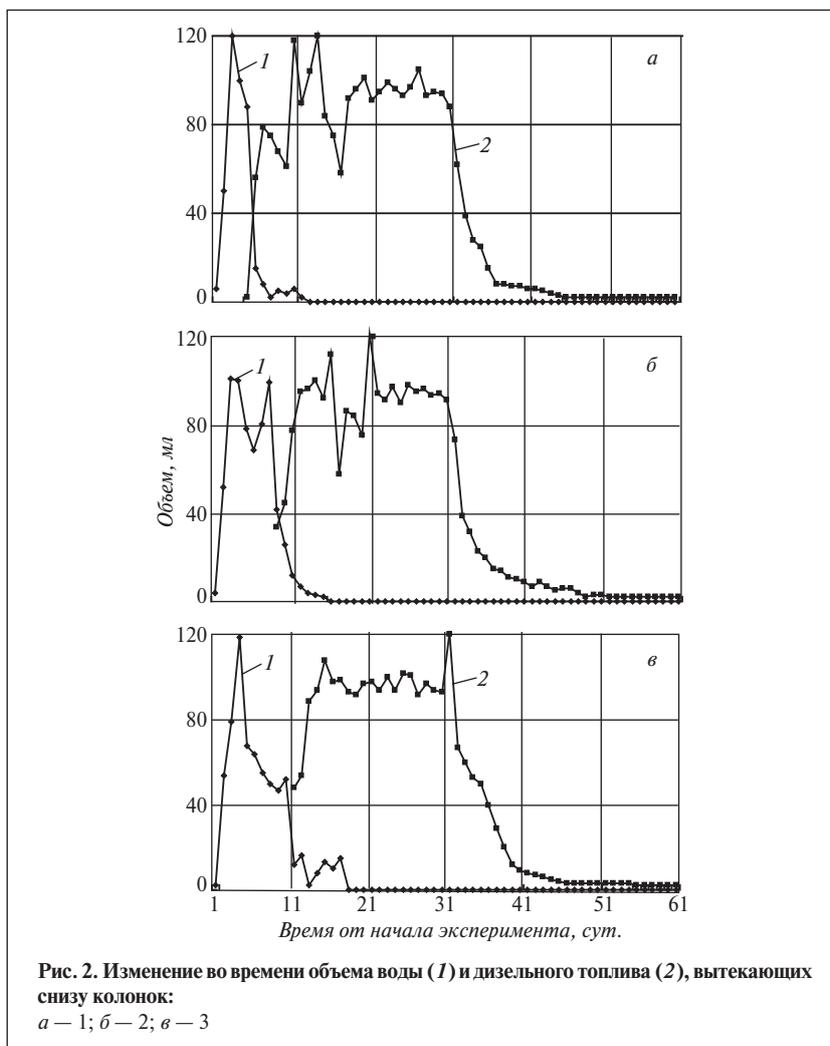


Рис. 2. Изменение во времени объема воды (1) и дизельного топлива (2), вытекающих снизу колонок: а — 1; б — 2; в — 3

ми. Одновременно регистрировали комнатную температуру, которая изменялась в пределах $12,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$.

Содержание воды в песке определяли по потере массы пробы (5 г) песка при выдерживании ее при 105°C в течение 2 ч. Содержание углеводов определяли по методике, описанной в работе [26].

На рис. 2, а–в показано изменение во времени объемов воды и дизельного топлива, вытекаю-

щих из колонок 1–3. Видно, что после резкого увеличения объема вытекающей воды наблюдалось его снижение в 13, 16 и 18 сутки соответственно в колонках 1, 2 и 3. С использованием данных о начальном содержании воды в песке и суммарном объеме вытекшей из колонок воды, для каждой колонки можно вычислить содержание воды, которая не может быть замещена дизельным топливом (табл. 2). Как видно из табл. 1 и 2, содержание воды в колонках

Таблица 2

Колонки	Остаточное содержание воды, %	Количество вытекшей воды, г/кг	Остаточное содержание дизельного топлива, г/кг
1	10,02	19,9	20,22
2	11,8	34,2	31,95
3	12,98	41,5	38,69
4	0,66	0	57,7
5	8	0	47,55

1–3 снизилось соответственно на 1,99, 3,42 и 4,15%. Вычисленное остаточное содержание воды в крупном, среднем и мелком песке составляет соответственно 10,02, 11,8 и 12,98%. Таким образом, при попадании в песок дизельного топлива, остаточное содержание воды будет меньше в крупном песке, чем в мелком.

В пробах, отбираемых снизу колонок 1, 2 и 3, дизельное топливо начинает появляться соответственно на 5, 9 и 11 сутки. Исходя из количества вытекающего дизельного топлива, вычисляли его остаточное содержание в песке, которое для колонок 1, 2 и 3 составило соответственно 20,22, 31,95 и 38,69 г/кг. Видно, что остаточное содержание дизельного топлива в колонке с мелким песком в 1,91 и 1,21 раза выше, чем в колонках соответственно с крупным и средним песком. Следовательно, мелкий песок для задерживания дизельного топлива предпочтительнее.

Из колонок 4 и 5 вода не вытекала, что обусловлено тем, что ее начальное содержание (соответственно 0,66 и 8%) было ниже

вычисленного для среднего песка предельного значения (11,8%).

На рис. 3 приведено изменение во времени объема вытекающего из колонок 2, 4 и 5 дизельного топлива. Видно, что в пробах, отбираемых снизу колонок 2, 4 и 5, дизельное топливо появляется соответственно на 9, 14 и 18 сутки. Затем объем вытекающего дизельного топлива увеличивается, пока не достигнет 100 мл. По прошествии 30 сут. объем вытекающего дизельного топлива медленно снижается. Очевидно, высокое содержание воды в песке колонки 2 оказывает негативное влияние на задерживание дизельного топлива. Поэтому при одинаковом объеме пролитого дизельного топлива размеры загрязненной зоны песка с низким содержанием воды будут меньше, чем песка с высоким содержанием воды.

В следующей серии экспериментов исследовали влияние размера зерен песка на естественную деградацию углеводородов. На рис. 4, а–в приведено изменение во времени содержания углеводородов в пробах песка, отбираемых соответственно из колонок 1–3.

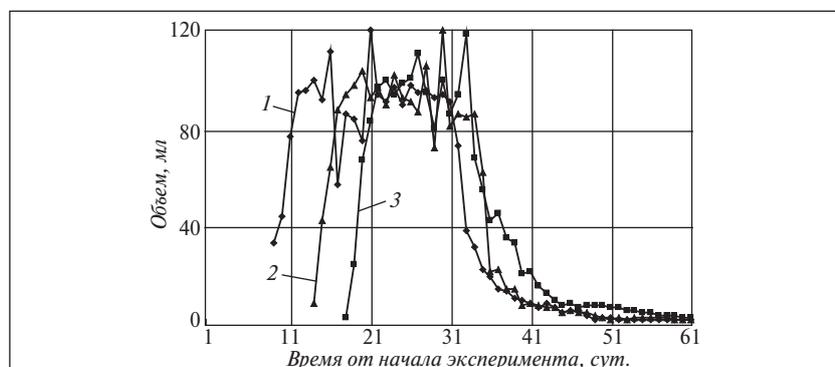


Рис. 3. Зависимость изменения во времени объема дизельного топлива, вытекающего снизу колонок 1, 2 и 3 (см. цифры на кривых) от содержания воды в песке

Видно, что содержание углеводородов в песке постепенно уменьшается, особенно в первые 70 сут.

Когда нефть или нефтепродукты в результате аварии попадают в окружающую среду, они немедленно начинают участвовать в целом ряде процессов, включая испарение, растворение, рассеивание, адсорбцию, микробиологическое

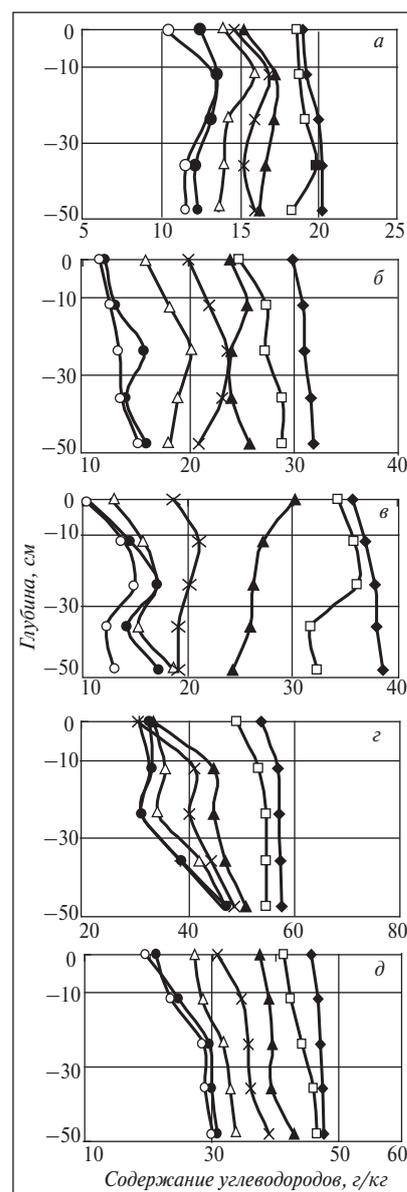


Рис. 4. Кривые естественной деградации дизельного топлива в колонках 1–5 (а–д, соответственно) по прошествии от момента начала эксперимента (сут.):

◆ – 1; □ – 14; ▲ – 28; × – 56; △ – 70; ● – 84; ○ – 98

разложение и фотоокисление [27]. Из рис. 4 видно, что тенденция изменения содержания углеводородов в песке одинакова во всех колонках. На начальной стадии основной причиной снижения содержания углеводородов служило испарение, а микробиологическая деградация выражена не была. Испарение интенсивнее происходило на малой глубине. Низкая скорость изменения содержания дизельного топлива в песке на большой глубине обусловлена малой скоростью процесса рассеивания углеводородов на этой глубине. Как видно из рис. 4, б, содержание углеводородов в песке колонки 2 снизилось с 31,95 г/кг до 24,9; 27,48; 27,37; 28,99 и 29 г/кг соответственно на глубине 0; 12; 24; 36 и 48 см.

Согласно предыдущим исследованиям, микроорганизмы могут использовать *n*-парафины в качестве питательной субстрата, превращая их в диоксид углерода и воду [28]. Таким образом, естественная деградация углеводородов ускоряется их биодegradацией. Кроме того, в деградации *n*-парафинов важная роль принадлежит их окислению в жирные кислоты [29]. Через 70 сут. от начала эксперимента естественная деградация дизельного топлива в колонках существенно замедлилась, поскольку остав-

шиеся трудно биоразлагаемые и биологически неразлагаемые органические соединения требуют значительного времени естественной деградации. По истечении 90 сут. в колонках 1, 2 и 3 дизельное топливо подверглось естественной деградации соответственно на 41,24, 58,14 и 67,1%. Скорость деградации составила соответственно 92,6, 206,4 и 288,46 мг/(кг·сут.). Полученные данные свидетельствуют о том, что уменьшение размера зерен песка благоприятствует естественной деградации дизельного топлива.

Далее исследовали влияние содержания в песке воды на естественную деградацию дизельного топлива. На рис. 4, г и д показано изменение содержания дизельного топлива в песке колонок 4 и 5. В условиях эксперимента содержание воды оказывало значительное влияние на естественную деградацию углеводородов. Эффективность деградации углеводородов в колонках 2, 4 и 5 составила соответственно 58,14, 38 и 44,62%. Содержание воды в песке не только влияет на протекание химических процессов, включая гидролиз, окисление, восстановление, фоторазложение и адсорбцию, но и имеет важное значение для процесса биодegradации углеводородов в почве

[30–32]. Другими словами, увеличение содержания в песке воды исключает влияние кислорода [33], ввиду чего доля подвергшегося биодegradации дизельного топлива возрастает.

Высокая степень деградации дизельного топлива, связанная в первую очередь с биодegradацией в результате деятельности микроорганизмов песка, обусловлена двумя факторами:

- высоким содержанием воды, обеспечивающим повышенную активность микроорганизмов;
- высоким содержанием органического вещества в мелком песке, в результате чего рост микроорганизмов ускоряется.

Таким образом, вода благоприятствует естественной деградации дизельного топлива.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- с увеличением размеров зерен песка содержание в нем воды, которая не может быть вытеснена углеводородами, снижается;
- снижением размеров зерен песка увеличивает содержание в нем углеводородов и скорость их деградации;
- высокое содержание воды в песке затрудняет удерживание дизельного топлива, но благоприятствует его естественной деградации и повышает ее эффективность.

Five simulation columns were used to study the effect of grain size and water content of rock on the migration and natural attenuation of diesel fuel in the layer near the surface. The natural attenuation of the fuel was observed for 90 days. It is shown that as the rock-grain size increases the content of water that diesel fuel cannot replace in the rock decreases. An increase of the water content has a positive effect on the natural attenuation of diesel fuel.

Key words: grain size, water content, natural attenuation, diesel fuel, vadose.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dai Z. Q., Shen K. L., Lin D. Q. — Environment Protection in Petrochemical Industry. — 2000. — N 4. — P. 40–44.
2. Antonio S., Mercedes G., Jose L. G. et al. — Environmental Pollution. — 2005. — V. 151. — N 3. — P. 494–502.
3. Antonio S., Mercedes G., Jose L. G. — Ibid. — 2006. — V. 144. — P. 203–209.
4. Fatima M. B., Flavio A. O. C., Benedict C. O. et al. — Bioresource Technology. — 2005. — V. 96. — P. 1049–1055.
5. Boopathy R. — Ibid. — 2004. — V. 94. — P. 143–151.
6. Oostrom M., Hofstee C., Walker R. C. et al. — Journal of Contaminant Hydrology. — 1999. — V. 37. — P. 179–197.
7. Johnston C. D., Rayner J. L., Patterson B. M. et al. — Ibid. — 1998. — V. 33. — P. 377–404.
8. Brian C., Kirtland C., Marjorie A. — Ibid. — 2000. — V. 41. — P. 367–383.
9. Anders B., Lotte A. R., Anna L. et al. — Ibid. — 2003. — V. 65. — P. 269–291.

10. *Faina G., Ruth B.* — Environ. Chem. Lett. — 2008. — V. 6. — P. 259–262.
11. *Grasso D.* Hazardous Waste Site Remediation, Source Control. — Connecticut: Lewis Publisher, Inc., 1993.
12. *Khan F. I., Husain T., Hejazi R.* — J. Environ. Manage. — 2004. — V. 71. — P. 95–122.
13. *Carrillo-Gonzalez M. C. G. R., Gutierrez-Castorena M. C.* — Journal of Hazardous Materials. — 2009. — V. 161. — P. 1288–1298.
14. *Rosane C. M. N., Manoel M. M. N.* — Ibid. — 2004. — V. 110. — P. 129–137.
15. *Sinke A.* Monitored Natural Attenuation: Review of Existing Guidelines and Protocols. — TNO-Nicole Report. — 11, TNO-MEP-R 99/313. — 1999.
16. *Chen K. F., Kao C. M., Wang J. Y. et al.* — Journal of Hazardous Materials. — 2005. — V. 125. — P. 10–16.
17. *Levine A. D., Libelob E. L., Bugnac G. et al.* — The Science of the Total Environment. — 1997. — V. 208. — P. 179–195.
18. *Dibyendu S., Michael F., Rupali D. et al.* — Environmental Pollution. — 2005. — V. 136. — P. 187–195.
19. *Serrano A., Gallego M., Gonzalez J. L. et al.* — Ibid. — 2008. — V. 151. — N 3. — P. 494–502.
20. *Bento F. M., Camargo F. A., Okeke B. C. et al.* — Bioresource Technology. — 2005. — V. 96. — P. 1049–1055.
21. *Wilso J. T., Borden R. C.* — In Situ and On-site Bioremediation Symposium. — 1997.
22. *Delille D., Pelletier E.* — Polar Biol. — 2002. — V. 25. — P. 682–687.
23. *Tomas K., Ondra S.* — Environ Geol. — 2007. — V. 53. — P. 147–157.
24. *Clemente R., Almela C., Bernal M. P.* — Environmental Pollution. — 2006. — V. 143. — P. 397–406.
25. *De M. A. P., Ortega-Calvo J. J., Cabrera F. et al.* — Applied Soil Ecology. — 2005. — V. 28. — N 2. — P. 125–137.
26. *Xie C. G.* — Environmental Science Press. — 1987. — P. 76–80.
27. *Wang Z. D., Fingas M., Lambert P. et al.* — Journal of Chromatography. — 2004. — V. 1038. — P. 201–214.
28. *Dibble J. T., Bartha R.* — Appl. Environ. Microbiol. — 1979. — V. 44. — P. 729–735.
29. *Berthe-Corti L., Fetzner S.* — Acta Biotechnologica. — 2002. — V. 22. — N 3–4. — P. 299–336.
30. *Yong R. N. M., Mohamed A. M. O., Warkentin B. P.* Principles of Contaminant Transport in Soils. — Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1992. — 327 p.
31. *Hejazi R. F., Husain T.* — Environmental Science & Technology. — 2004. — V. 38. — N 8. — P. 2449–2456.
32. *Hejazi R. F., Husain T.* — Ibid. — P. 2457–2469.
33. *Maier U., Grathwohl P.* — Reactive Transport in Soil and Groundwater: Processes and Models. — 2005. — P. 141–155.

Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

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.

Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковикова, Д. Р. Шпербер
Кубанский государственный технологический университет,
ООО «ЭЗИП»

Методы переработки нефтеотходов

Представлен обзор методов переработки нефтесодержащих отходов. Показано, что применение нефтешламов в качестве вторичного сырья является одним из рациональных способов их утилизации.

Ключевые слова: нефтесодержащие отходы, нефтешламы, нефтеловушечные эмульсии.

В нефтяных амбарах и шламохранилищах нефтедобывающих и перерабатывающих предприятий накоплены миллионы тонн нефтесодержащих отходов, которые создают угрозу для окружающей среды. По экспертным оценкам, потери нефти с отходами составляют примерно 3% от годового объема ее добычи. Поэтому все исследования, направленные на поиск путей обезвреживания и утилизации нефтесодержащих отходов, приоритетны.

Для переработки нефтяных отходов, как и других органических веществ, применяют утилизационные и промышленные технологии, среди которых наиболее распространенными являются методы локального сжигания с утилизацией теплового потенциала нефтеотходов.

Сжигание обычно проводят в камерных, барботажных, с псевдооживленным слоем, многоподовых и вращающихся печах. Последние остаются основным аппаратом для сжигания нефтесодержащих осадков очистных сооружений. Поскольку при этом более 60% тепла теряется с отходящими газами, целесообразно его использование для термического обезвреживания негорючих обезвоженных осадков, т. е. совмещение сжигания жидких горючих с сушкой негорючих отходов. Печи барабанного типа применяют для совместного сжигания при температуре 900–1300°C твердых,

жидких и пастообразных отходов. Как и в печах с псевдооживленным слоем, для снижения объема вредных выбросов осуществляется двухступенчатое сжигание. Сначала производится окисление отходов в противоточной вращающейся печи. Образовавшаяся зола выводится из печи, а дымовые газы, содержащие продукты неполного сгорания, поступают в печь дожига.

Для сжигания топливных отходов в нашей стране получили распространение турбобарботажные установки «Вихрь», «Факел» производительностью до 10 т/ч при температуре процесса 800–1100°C. Установки «Вихрь» предусматривают утилизацию тепла и мокрую (реагентную и безреагентную) очистку дымовых газов. К недостаткам турбобарботажных реакторов относятся повышенные коэффициенты избытка воздуха и температура сжигания, что приводит к снижению теплового КПД установок.

В настоящее время для утилизации небольших партий отходов широко используют колосниковые топки и печи на их основе. Сочетая ряд преимуществ — компактность, низкую стоимость, надежность, данные печи не могут использоваться для сжигания термопластичных материалов, таких как асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) и полиэтилен.

Следует учитывать, что состав нефтеотходов неоднороден.

Кроме АСПО нефтеотходы содержат замазученную ветошь, полиэтиленовую пленку, замазученный кустарник, ветки и т. д. [1]. Размещение таких отходов на полигонах не соответствует современным экологическим требованиям, что обуславливает необходимость разработки более эффективных и экологически безопасных технологий их утилизации или обезвреживания [2].

Наиболее эффективно данные отходы можно утилизировать в реторных печах, широко применяемых в производстве древесного угля по настоящее время [3]. Благодаря простоте конструкции, изготовление таких печей не влечет за собой больших капитальных затрат и, как показывает многолетний опыт, не требует специальной подготовки обслуживающего персонала. Компактность и минимальная площадь размещения оборудования позволяют быстро реагировать на изменение спроса на этот вид услуг, перемещая производство к источникам образования отходов.

Из масштабной задачи утилизации углеводородных материалов (нефтешламов, отработанных масел, бытовых отходов и др.) следует выделить отдельную ее часть — переработку многокомпонентных смесей, образующихся при ликвидации аварийных ситуаций в процессах добычи, транспортирования и переработки нефти [4].

На Комсомольском НПЗ было исследовано сжигание многоком-

понентных смесей на установке «Факел», определены тепловые характеристики нестационарного горения, допустимые пределы балласта многокомпонентных смесей как топлива, изучены конструктивные возможности этой установки для получения тепла, расходуемого на технологические нужды. Экспериментальные показатели возможности получения горячей воды с приемлемыми температурой и расходом. Потребность в горячей воде при ликвидации аварийных ситуаций весьма велика, так как она расходуется не только на технологические нужды, но и для спасения и реабилитации животных и птиц. Рассчитанные по результатам эксперимента средние удельные тепловые потоки в камере печи указывают на возможность первичного нагрева жидкой фазы многокомпонентных смесей для ее последующего отделения, которое производят, как правило, сепарацией. Было подтверждено, что твердые отходы горения — зола — соответствуют 4 классу опасности, что, в свою очередь, вполне приемлемо.

Утилизационный вариант сжигания применяют для отходов, которые нельзя регенерировать с получением товарной продукции. Его реализация как автогенного процесса возможна при содержании не менее 14% углеводородов в отходах. Перед сжиганием отходы для повышения эффективности их горения подвергают обработке для обезвоживания, удаления минеральных примесей и т. д. Для этого иногда бывает достаточно оттаивания отходов. В других случаях необходимы более интенсивные методы их обезвоживания, например центрифугирование. Сжигание даже при соблюдении всех мер по снижению вредного воздействия на окружающую среду экологически небезопасно.

Пиролиз представляет собой деструкцию органической

части отходов при ограниченном доступе воздуха и температуре 500–550 °С с получением твердого остатка и горючих газов. Данный процесс позволяет не превращать органическую часть отходов в токсичные продукты сгорания, а использовать продукты (газообразную, жидкую и твердую фазы) как топливо [5]. Выход газообразных продуктов пиролиза достигает 10% от исходной массы отходов. Около 80% этих продуктов имеют теплоту сгорания 20934–25120 кДж/кг и используются как топливо. Жидкая фаза, или нефтяной конденсат, выход которого составляет 29%, имеет теплотворную способность порядка 37680 кДж/кг. Ее можно подвергать повторной переработке или применять в качестве топлива на самом предприятии. Порядка 50% от исходной массы шлама приходится на долю порошкообразной фракции, практически не содержащей нефтепродуктов и представленной в основном углеродсодержащим материалом. ОАО «Татнефть» разработало технологию утилизации порошка в качестве наполнителя тротуарной плитки.

Пиролизу можно подвергать отходы с невысокой влажностью (1–3%), т. е. нефтешлам можно использовать только после предварительной сушки. Сушку нефтешламов можно применять и как самостоятельный метод утилизации, и как промежуточный для подготовки нефтешлама для другого метода обезвреживания. Для сушки применяют сушилки с псевдооживленным слоем, пневматические, распылительные, аэрофонтанные, вихревые с полувзвешенным слоем материала. Получил распространение и двухступенчатый способ сушки, когда основная часть жидких компонентов удаляется предварительным прессованием.

Процесс пиролиза может использоваться как одна из ста-

дий комплексной схемы переработки нефтешламов [6]. Так, во ВНИИЖТ создана технология утилизации нефтешламов с получением сорбента. В технологическую схему входят: гидросепаратор для сортировки нефтеотходов (мусора, загрязненного нефтепродуктами, ветоши, нефтешлама моечных машин, отработанных масел, смазок и др.), двухсекционная пиролизная установка, комбинированная печь для сжигания жидких и твердых нефтеотходов совместно с горючими продуктами пиролиза, установка для переработки твердого остатка пиролиза в сорбент. Последняя включает, в частности, смеситель-гранулятор для смешивания твердого продукта пиролиза со смолой и формирования гранул, камеру для сушки гранул, активатор гранул, реактор-охладитель выгружаемого сорбента. Сорбент используют для очистки нефтесодержащих сточных вод. Установка ВНИИЖТ производительностью 50 кг/ч по сырью окупается за 1,5–2 года.

Газификацию нефтешламов, в том числе в смеси с другими органическими отходами и углями, применяют как в России, так и за рубежом.

Известны способы использования нефтешламов как компонента печного топлива промышленных котлов [7]. Для лучшего смешения нефтешлама и ловушечных продуктов с топочным мазутом применяют установки компаундирования.

Автор работы [8] предлагает решение проблемы переработки нефтеловушечных эмульсий с очистных сооружений НПЗ. Была проведена очистка ловушечного нефтепродукта Ангарской НХК от воды и механических примесей разбавителями и деэмульгаторами при термооттаивании с последующим центрифугированием полученного продукта. Для стабилизации ловушечного нефтепродукта

с последующей утилизацией его в качестве компонента топочного мазута применяли тяжелые газойли каталитического крекинга и замедленного коксования, тяжелую смолу пиролиза, кубовый остаток производства бутиловых спиртов. Основные стадии описываемого технологического процесса следующие:

- прием стойкой нефтеловушечной эмульсии с очистных сооружений НПЗ;
- смещение эмульсии с тяжелым газойлем каталитического крекинга или замедленного коксования;
- отделение воды отстаиванием, диспергирование смеси в дезинтеграторе;
- подача полученного компонента в буферные емкости компонентов топочного мазута.

Процесс был внедрен в промышленность. Весь объем выработанного на установке компонента топочного мазута поступает на компаундирование с товарной продукцией с последующей реализацией по рыночной цене.

В последнее время для переработки нефтеловушечных эмульсий, а также для извлечения нефтепродуктов из сточных вод внедряются так называемые магнитные жидкости — устойчивые коллоиды, обладающие магнитными свойствами. Их готовят на основе воды, углеводородов, в том числе фторированных, минеральных масел, кремнийорганических жидкостей, поверхностно-активных веществ, различных магнетиков (железо, магнетит, кобальт) и др. Магнитные жидкости распыляют на поверхности загрязненной воды, образующуюся смесь собирают с помощью плавающих магнитных устройств.

Некоторые предприятия применяют жидкие нефтеотходы (отработанные масла) для собственных нужд. Как правило, в этих случаях используют простейшие технологии обработки отходов

(отстаивание или нагревание и отстаивание, в том числе с применением реагентов). Иногда нефтеотходы не обрабатывают вовсе. Жидкие нефтеотходы применяют для смазки малоответственных механизмов. Автором работы [7] теоретически было обосновано влияние структуры, состава и свойств компонентов (АСПО, твердых углеводородов, присадок) на структурообразование и формирование свойств углеводородной консервационной смазки.

Известен опыт использования нефтеотходов для снижения пыления дисперсных материалов при их транспортировании [9]. Так, по данным центральной обогатительной фабрики ПО «Воркутауголь», при перевозке угля эффективна эмульсия, состоящая из 60% нефтесодержащего продукта и 40% воды. При ее расходе 75–100 кг на один полувагон потери груза на маршруте Воркута—Черновцы уменьшились на 80%. При последующем сжигании угля добавка использовалась как компонент топлива.

О возможности применения нефтешлама в качестве смазочной добавки к буровым растворам вместо сырой нефти указано в авторском свидетельстве [10].

Пастообразные нефтеотходы можно использовать как компоненты буровых растворов при бурении нефтяных и газовых скважин, что обеспечивает высокую устойчивость глинистых пород при контактировании с фильтратом буровых растворов.

Помимо использования нефтешлама на НПЗ для собственных нужд и утилизации термическими методами, известно их применение в производстве строительных материалов (цемента, обожженного кирпича, асфальтобетонных смесей и др.).

Применению нефтеотходов в дорожном строительстве посвящены многочисленные публика-

ции, например [11]. В частности, нефтесодержащие отходы и нефтезагрязненные грунты используют в качестве органического вяжущего при укладке конструктивных слоев дорожной одежды (в том числе асфальтобетонов), противοфильтрационных экранов и гидроизолирующих прослоек в земляном полотне автомобильных дорог.

Поскольку автомобильная дорога представляет собой комплекс сооружений, эксплуатируемых под воздействием постоянных динамических нагрузок, избыточное количество нефтесодержащих материалов может привести к сдвиговым деформациям полотна дороги, поэтому их объем в общих конструктивных слоях земляного полотна и дорожной одежды следует ограничивать. На особо охраняемых территориях, а также участках сельскохозяйственных угодий применение таких материалов должно быть исключено в связи с их отрицательным воздействием на гидросферу и биосферу.

Устройство парогидроизолирующих прослоек в земляном полотне автомобильной дороги является одним из способов борьбы с морозным пучением. Общеизвестно, что при промерзании глинистых грунтов, в том числе суглинков, супесей, пылеватых песков, происходит продвижение свободной влаги к зоне отрицательных температур. При замерзании вода увеличивается в объеме до 9%, причем это процесс носит неравномерный характер. В зависимости от глубины промерзания величина пучения достигает 15–20 см, что приводит к значительным деформациям земляного полотна и раннему разрушению дорожной одежды. Парогидроизолирующие слои и прослойки устраивают в земляном полотне автомобильной дороги, сложенном из пучинистых грунтов, предотвращая тем

самым зимнее поднятие влаги из нижележащих слоев к зоне промерзания.

Существует несколько способов предотвращения и минимизации морозного пучения, но применение нефтеотходов можно считать наиболее перспективным исходя из наличия широкого спектра нефтеотходов и их распространенности, а также возможности получения на основе нефтеотходов гидрофобизирующих веществ.

Результаты испытаний смесей, содержащих 25–75% мас. нефтезагрязненного грунта, цемент и известь, показывают, что они имеют достаточно высокие прочностные характеристики и гидрофобные свойства, позволяющие гидроизолирующей прослойке работать практически при любых условиях эксплуатации дороги. Авторы работы [11] доказали экологическую безопасность использования такой прослойки для атмосферы, биосферы и гидросферы. Кроме того, указанную смесь удалось применить в качестве парогидроизолирующей прослойки при строительстве автомобильной дороги третьей категории.

Институтом «АзНИПИнефть» предложена технология использования осадков нефтепромысловых сточных вод для внутрипромыслового дорожного строительства. На основе осадка была разработана дорожно-строительная смесь ДС-АзНИПИнефть-80, в состав которой входят щебень (гравий), содержащий 50–55% мас. фрак-

ции 5–15 мм, 38–35% мас. осадков сточных вод и 12–10% мас. пыли уноса с цементного завода. Смесь ДС-АзНИПИнефть-80 предназначена для строительства внутрипромысловых дорог III–IV категории сложности и относится к холодным асфальтобетонным смесям, приготовленным методом смешения на дороге. Средний срок службы дороги (до первого ремонта), построенной с использованием данной смеси, составляет не более 5 лет.

Другим способом применения нефтеотходов является сооружение противofильтрационных экранов для защиты полигонов отходов. В качестве гидроизолирующего слоя, предназначенного для снижения фильтрационных свойств и повышения химической стойкости к фильтрату, используют АСПО и нефтезагрязненные грунты (связующее) в комплексе с минеральными и полимерными материалами [7]. Органоминеральные и органополимерные экраны способны сохранять устойчивость к воздействию фильтрата на протяжении длительного времени, так как добавление нефтесодержащих продуктов к глине улучшает гидрофобные свойства получаемого материала благодаря предотвращению непосредственного контактирования фильтрата с глиной.

Авторы работы [12] предлагают технологию полной утилизации всех жидких и твердых нефтесодержащих отходов с возвратом углеводородов в производственный цикл и получением из твер-

дых остатков после термообработки экологически безопасных строительных материалов — вспененных и блочных силикатных камней, искусственного гравия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Исследования нефтешламов Войковских очистных сооружений (г. Москва), проведенные МГУП «Промотходы», показали, что в состав нефтешлама входят 75–85% кремния в виде SiO_2 , 15–20% полевых шпатов, 3–5% кальция. При совместном помоле шлама с цементом в шаровой мельнице образуется масса с удельной поверхностью 2000–2500 $\text{см}^2/\text{г}$, из которой можно формовать плитки для полов.

Для повышения прочности и морозостойкости бетона в бетонную смесь рекомендуется вводить нефтешлам в количестве 1,5–2,5%. Применение нефтешлама при изготовлении минераловатных плит позволяет обеспечить гидрофобность изделий и снижение их объемной массы. При использовании нефтешлама для получения керамзита достигается снижение объемной массы керамзита, увеличение выхода крупной фракции и уменьшение расхода топлива. Снижение объемной массы керамзита позволяет использовать в качестве сырья слабовспучивающиеся глинистые породы.

Таким образом, нефтеотходы, являющиеся вторичными материальными ресурсами, можно использовать в промышленности вместо первичного сырья.

The methods used to reprocess wastes containing petroleum are reviewed. It is shown that the use of petroleum sludges as secondary raw materials is an efficient recovery method.

Key words: petroleum-containing wastes, petroleum sludges, petroleum-catching emulsions.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белозеров Д. С. Повышение экологической эффективности этапа ликвидации последствий аварийных ситуаций на промышленных нефтепроводах. — Пермь: Издательство Пермского государственного технологического университета, 2007.
2. Юльtimiрова И. А. — Налоги. Инвестиции. Капитал. — 2004. — № 1.

3. *Волегов А. Н., Гыйбадуллин Н. Ш., Сурков А. А. и др.* — Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — 2010. — № 6. — С. 27–30.
4. *Быстрых В. В., Карягина М. В., Налетова А. В. и др.* — Там же. — 2007. — № 6. — С. 37–39.
5. *Глезин И. Л., Петров В. Н., Тимофеев Т. А.* Пиролиз твердых отходов нефтеперерабатывающей промышленности. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. — 56 с.
6. *Галиев Р. Г., Луганский А. И., Мороз И. В. и др.* — Мир нефтепродуктов. — 2009. — № 7–8. — С. 49–51.
7. *Ручкина О. И., Тагилов М. А., Тагилова О. А.* — Известия вузов. Нефть и газ. — 2003. — С. 106–111.
8. *Туров А. В.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2009. — № 12. — С. 32–34.
9. *Лотош В. Е.* — Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. — 2001. — № 2. — С. 2–7.
10. А. с. 2310877 (СССР).
11. *Юшков Б. С., Минзуренко А. А.* — Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — 2010. — № 6. — С. 41–45.
12. Заявка на полезную модель № 2007126232 от 09.07.2007 (РФ).

Вниманию специалистов!

В. М. Капустин, С. А. Карпов, А. В. Царёв

ОКСИГЕНАТЫ В АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНАХ

Непрерывное увеличение потребления бензинов и изменяющиеся требования, предъявляемые к их составу и качеству, во многом определяют научно-технический прогресс в области процессов переработки нефти и производства автомобильных бензинов. Проблема повышения октанового числа бензинов до требуемого уровня во всем мире решается комбинированно: с одной стороны – совершенствованием технологий традиционных процессов переработки нефти – каталитического крекинга, алкилирования, изомеризации, обеспечивающих получение высокооктановых компонентов бензинов; с другой стороны – применением антидетонационных добавок и присадок.

Основным методом модифицирования состава бензинов с улучшенными экологическими характеристиками является введение в них кислородсодержащих соединений – оксигенатов. Применение оксигенатов позволяет сократить расход нефти на производство товарного бензина и понизить требования к антидетонационным характеристикам традиционных углеводородных компонентов бензина. Оксигенаты характеризуются высоким октановым числом смешения, низкой летучестью, пониженной фотохимической активностью. При этом в бензине увеличивается содержание кислорода, способствующего дожигу оксида углерода в диоксид. Как правило, оксигенаты применяют в качестве добавок и компонентов автомобильных бензинов в концентрациях, составляющих несколько процентов, хотя возможна и полная замена ископаемого углеводородного топлива некоторыми оксигенатами, например, этанолом или метанолом.

В монографии представлен широкий обзор современных технологий получения оксигенатов как из традиционного нефтяного (газового) сырья, так и из альтернативного сырья. При этом рассмотрены как традиционные технологии производства оксигенатов, широко представленные в промышленности, так и новые технологии, находящиеся на стадиях разработки и развития.

В монографии впервые обобщены результаты собственных исследований топливных оксигенатов, которые проводились с 2003 г. в бензиновой лаборатории кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. Авторами проведен научный анализ принципов подбора состава антидетонационных композиций на основе различных оксигенатов. В монографию включены наиболее существенные результаты, которые ранее были частично опубликованы в научных периодических изданиях, а также представлены в ряде выпускных студенческих, магистерских и аспирантских работ названной кафедры.

В целом монография представляет собой широкий обзор направления производства и применения топливных оксигенатов в автомобильных бензинах, которое приобретает все бóльшую актуальность в связи с обострением экологических проблем и ужесточением эксплуатационных требований к автомобильному транспорту. Монография может быть интересна как специалистам нефтегазовой отрасли и альтернативной энергетики, так и широкому кругу читателей.

*В. П. Иванов
Российский Союз химиков*

Содержание бенз- α -пирена в образцах товарных нефтей

Приведены данные о содержании бенз- α -пирена в товарных нефтях, полученные унифицированным методом.

Ключевые слова: нефти разных стран и регионов, содержание бенз- α -пирена, унифицированный метод.

Унифицированным методом [1, 2] исследованы образцы товарных нефтей на содержание бенз- α -пирена (БП). Каждый образец был исследован дважды. Полученные результаты

(см. таблицу) свидетельствуют о хорошей их воспроизводимости.

Следует отметить, что воспроизводимость результатов можно получить только в случае

выполнения всех операций метода. При сокращении операций колоночной и тонкослойной хроматографии воспроизводимость результатов не обеспечивается.

Нефть	Страна	Содержание БП, мкг/кг	
		результаты двух определений	среднее значение
Ладушкинская	Российская Федерация, Калининградская область	230; 250	240
Сосновская	Белоруссия	286; 300	293
Ромашкинская новая	Российская Федерация, Республика Татарстан	400; 600	500
Иракская	Ирак	720; 800	760
Мормовичская	Белоруссия	755; 897	826
Ухтинская	Российская Федерация, Республика Коми	700; 970	830
Ромашкинская	Российская Федерация, Республика Татарстан	841; 875	858
Чернушкинская	Российская Федерация, Пермь	889; 976	932
Арланская	Российская Федерация, Республика Башкортостан		
обр. 1		825; 1000	931
обр. 2		1810; 1500	1405
Мангышлакская	Казахстан	1400; 1800	1600
Сахалинская	Российская Федерация	1500; 1700	1600
Фёдоровская	Российская Федерация, Урал	1700; 2140	1920
Нефтяные камни	Азербайджан	1850; 2000	1925
Тевлинская	Российская Федерация, Тюмень	2200; 2250	2225
Уренгойская	То же	2340; 2480	2414
Смесь 50% тюменской и 50% нижневартовской	Российская Федерация	2400; 2828	2611
Ширванская	Азербайджан	2346; 2740	2543
Душанбинская	Таджикистан	2712; 2959	2835
Бештеньякская	Узбекистан	2700; 3070	2885
Тюменская	Российская Федерация		
обр. 1		2830; 3010	2920
обр. 2		2740; 3175	2958
обр. 3		2720; 3175	2985
Грозненская, старопрорысловая	Российская Федерация, Чеченская Республика	3600; 3400	3500
Восточномоховая	Российская Федерация	3657; 4077	3867
Русская	То же	5591; 6510	6050
Сиазанская	Азербайджан	7600; 8500	8050

Data on the content of benzo- α -pyrene in commercial petroleum obtained by a unified method are presented.

Key words: petroleum from different countries and regions, benzo- α -pyrene content, unified method.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серковская Г. С. — ХТТМ. — 1995. — № 4. — С. 36–40.
2. Серковская Г. С. — Там же. — 1996. — № 1. — С. 39–45.