

# Химия и технология топлив и масел

## 4<sup>(548)</sup>'2008

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

Учредители

Министерство энергетики  
Российской Федерации

Российский государственный  
университет нефти и газа  
им. И. М. Губкина

Ассоциация  
нефтепереработчиков  
и нефтехимиков

Всероссийский  
научно-исследовательский  
институт по переработке нефти

Главный редактор  
**А. И. Владимиров**

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**  
**Б. П. Туманян**  
(зам. главного редактора)  
**И. Г. Фукс**

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

## Содержание

### ТЕХНОЛОГИЯ

- Н. В. Гаврилов, Р. В. Рыков, В. А. Овсянников.* 3  
Получение товарных бензинов с использованием рефлюкса
- Нгуен Ван Ты.* 5  
Совместная изомеризация головных фракций  
прямогонного бензина и риформата
- Р. Г. Гареев.* 9  
Стабилизация продуктов мягкого гидрокрекинга.  
Анализ схемы и оптимизация технологического режима

### АППАРАТУРА

- С. П. Яковлев, А. В. Мыльцин, А. Н. Якунин.* 13  
Универсальная система инъекционной подачи сырья  
и воздуха в реактор окисления гудрона
- А. Б. Жидков.* 17  
Повышение уровня безопасности эксплуатации  
трубчатых печей на предприятиях  
нефтепереработки и нефтехимии
- С. Б. Походяев, Ю. И. Аношкин, Н. Г. Пименкова,  
Ю. С. Походяева.* 20  
Новые конструктивные решения гибридных градилен

### ХИММОТОЛОГИЯ

- К 100-летию со дня рождения  
Константина Карловича Папок —  
основателя химмотологии 23
- Е. П. Серегин.* 25  
Развитие теории химмотологии
- С. А. Карпов.* 31  
Алифатические спирты как компоненты топлив  
для двигателей внутреннего сгорания
- Амер Марван Аммар.* 36  
Изменение свойств дизельных топлив при хранении  
в подземных резервуарах

### ИССЛЕДОВАНИЯ

- И. М. Колесников, И. В. Зубер.* 38  
Кинетика риформинга бензиновой фракции  
при атмосферном давлении
- А. И. Нестеренко, Ю. С. Берлизов.* 41  
Об использовании явления кавитации  
для крекинга углеводородов
- Е. В. Бойков, П. А. Вахрушин, М. В. Вишнецкая.* 44  
Окислительное обессеривание углеводородного сырья
- Ю. В. Поконова.* 47  
Продукты взаимодействия нефтяных остатков  
с диизоцианатами

### МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- Л. А. Томская, Н. П. Макарова, В. Д. Рябов.* 50  
Определение углеводородного состава нефтей
- В. А. Бузановский.* 53  
Определение азота и гелия в компонентах топлива

# Chemistry and Technology of Fuels and Oils

## 4(548)'2008

Свидетельство о регистрации  
№ 01441.

Выдано 4 августа 1992 г.  
Министерством печати  
и информации  
Российской Федерации

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

Редактор:

**С. Е. Шанурина**

Компьютерный набор,  
графика и верстка

**В. В. Земсков**

Адрес редакции:

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

Телефон/факс: (495) 361-1195  
e-mail: [htm@list.ru](mailto:htm@list.ru)

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

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

---

## Contents

---

### TECHNOLOGY

*N. V. Gavrilov, R. V. Rykov, and V. A. Ovsyannikov.* 3  
Manufacture of Commercial Gasoline with Use of Reflux

*Nguen Van Ty.* 5  
Coisomerization of Light Fractions of Straight-Run Gasoline  
and Reformate

*R. G. Gareev.* 9  
Stabilisation of the Mild Hydrocracking Products.  
Analysis of the Flowsheet and Optimization  
of the Technological Mode

---

### EQUIPMENT

*S. P. Yakovlev, A. V. Myl'tsin, and A. N. Yakunin.* 13  
The Universal System of the Feedstock and Air Injective Feed  
to the Tar Oxidation Reactor

*A. B. Zhidkov.* 17  
Increase of the Tube Furnace Operation Safety  
at the Refining and Petrochemical Enterprises

*S. B. Pokhodyaev, Yu. I. Anoshkin, N. G. Pimenkova,  
and Yu. S. Pokhodyaeva.* 20  
New Structural Designs of the Hybrid Cooling Towers

---

### CHEMMOTOLOGY

To the 100 anniversary of Konstantin Karlovich Papok —  
the Chemmotology Founder. 23

*E. P. Seryegin.* 25  
Development of the Chemmotology Theory

*S. A. Karpov.* 31  
Aliphatic Alcohols as Components of Fuel  
for Internal Combustion Engines

*Amer Marvan Ammar.* 36  
Change in Diesel Fuel Properties During its Storage  
in Subsurface Tanks

---

### RESEARCH

*I. M. Kolesnikov and I. V. Zuber.* 38  
Kinetics of the Naphtha Cut Reforming at Atmospheric Pressure

*A. I. Nesterenko and Yu. S. Berlizov.* 41  
Use of Cavitation in Cracking of Hydrocarbons

*E. V. Boikov, P. A. Vakhrushin, and M. V. Vishnetskaya.* 44  
Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Feedstock

*Yu. V. Pokonova.* 47  
Products of Interaction of Oil Resids with Diisocyanates

---

### METHODS OF ANALYSIS

*L. A. Tomskaya, N. P. Makarova, and V. D. Ryabov.* 50  
Determination of the Crude Oil Hydrocarbon Structure

*V. A. Buzanovskii.* 53  
Determination of Nitrogen and Helium in Fuel Components

Н. В. Гаврилов, Р. В. Рыков, В. А. Овсянников  
ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез»

# Получение товарных бензинов с использованием рефлюкса

*Показаны пути утилизации прямогонного рефлюкса в отсутствие газофракционирующей установки с целью максимального вовлечения его углеводородов в товарные бензины.*

При стабилизации прямогонного бензина образуются сухой газ, содержащий углеводороды  $C_1-C_4$ , и сжиженный газ — рефлюкс, содержащий углеводороды  $C_2-C_5$ . В случае отсутствия на предприятии установок по фракционированию сжиженных газов использование легких углеводородов  $C_4-C_5$  рефлюкса для приготовления товарных бензинов невозможно. В то же время при получении товарных бензинов АИ-92 и АИ-95, соответствующих ГОСТ Р 51105–97, на базе катализаторов возникают трудности с достижением требуемых температур выкипания 10 и 50% этих бензинов, особенно зимних сортов.

С пуском в 2004 г. в ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез» установки ЛФ 35-21/1000 задача получения высокооктановых бензинов по ГОСТ Р 51105–97 усложнилась, несмотря на высокое октановое число (ОЧ) получаемого на ней катализата — 98–100 по исследовательскому методу (ИМ). Этот катализат имеет высокую температуру конца кипения (до 225°C) и плотность (до 820 кг/м<sup>3</sup>) [1]. Переработка же на установке ЛФ 35-21/1000 облегченного сырья не обеспечивает решение проблемы получения товарных бензинов из-за увеличения содержания в них бензола до 8%.

Исследования возможности вовлечения рефлюкса с разным содержанием сероводорода в товарный бензин показали: медная пластина выдерживает испытания

на коррозию в бензине с содержанием рефлюкса не более 0,1% мас. и сероводорода менее 1 млн<sup>-1</sup>. При добавлении рефлюкса в бензин Регуляр-92 практически линейно повышается давление насыщенных паров последнего (на каждый добавленный 1% мас. рефлюкса повышение составляет 8 кПа) и облегчается его фракционный состав, особенно резко снижается температура начала кипения. При подаче 3% мас. рефлюкса в катализат температура начала кипения последнего снижается с 45 до 35°C (норма — не ниже 35°C).

Требования ГОСТ Р 51105–97 к качеству товарных бензинов не позволяют увлечь дополнительно рефлюкс в бензины Нормаль 80 и Премиум-95: в первый — из-за высокого индекса испаряемости, во второй — из-за отсутствия запаса по октановому числу. Благодаря значительному запасу у бензина Регуляр-92 давления насыщенных паров (45–49 кПа) дополнительное вовлечение в него рефлюкса позволит снизить плотность и облегчить фракционный состав. Для использования рефлюкса как компонента товарного бензина необходимо удалить из него сероводород и дополнительной ректификацией отделить бутаны от более легких углеводородов.

Для снижения плотности и облегчения фракционного состава сырья с одновременной утилизацией рефлюкса разработана технология переработки заводского рефлюкса в колонне стабилиза-

ции катализата установки ЛФ-35-21/1000 [2]. Моделирование работы колонны с вовлечением заводского рефлюкса показало возможность практически полного вовлечения в катализат углеводородов  $C_{4+}$ . При выработке летних бензинов 27–29% рефлюкса уходит с газом, 72–71% остается в катализате. Октановое число компонентов рефлюкса, перешедших в катализат, для зимнего бензина составляет 84 пункта, для летнего — 81,5. В зимнее время при выработке катализата с давлением насыщенных паров 60–70 кПа в катализат переходит 90% рефлюкса с ОЧ = 84 (по ИМ).

Для предотвращения коррозии низкотемпературного теплообменного и конденсационного оборудования колонны 300-V6 стабилизации катализата в присутствии значительного количества сероводорода, ионов хлора и влаги внедрена химико-технологическая защита: в шлем колонны подаются ингибитор Додиген-481 и нейтрализатор коррозии Додикор-1830.

В связи с подачей в острое орошение колонны 300V6 рефлюкса с блоков вторичной перегонки, содержащего сероводород, хлор и эмульсионную воду с растворенными продуктами коррозии, повысилась вероятность забивки низкотемпературного оборудования колонны солями и продуктами коррозии. Для предотвращения забивки и обеспечения нормальной работы колонны применяется водная промывка.

Эффективность промывки и предотвращения коррозии оборудования контролируется по содержанию в дренажной воде ионов железа и хлора.

Таким образом, вовлечение в катализат установки ЛФ 35-21/1000 рефлюкса с установок вторичной переработки бензина обеспечило:

- улучшение качества катализата: понижилась плотность с 804 до 775–780 кг/м<sup>3</sup>, облегчился

фракционный состав — температура начала кипения снизилась с 58 до 36–40°C, температура выкипания 10% — с 92 до 70°C, возросло давление насыщенных паров с 25 до 60–67 кПа, снизилось содержание ароматических углеводородов на 7% мас. при сохранении октанового числа;

- увеличение выработки стабильного катализата на 8 т/ч при сохранении расхода бензинового сырья.

Благодаря оптимизации схемы переработки рефлюкса более рационально используются энергетические ресурсы предприятия, увеличилось количество углеводородов C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>, вовлекаемых в бензины.

Получаемые из облегченного катализата в смеси с другими компонентами товарные бензины соответствуют требованиям стандартов «Евро-3» и «Евро-4».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рассадин В. Г., Дуров О. В., Славин В. Н. и др. — ХТТМ. — 2007. — №5. — С. 11.
2. Пат. 2313564 (РФ).

## Вниманию специалистов!

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

### СОВРЕМЕННЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА И ПРИСАДКИ К НИМ

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

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

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

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

**В. 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.**

## Совместная изомеризация головных фракций прямогонного бензина и риформата

*Разработана технология совместной изомеризации головных фракций н.к.–85°С прямогонного бензина и риформата с целью снижения содержания бензола в автомобильных бензинах. Данная технология по сравнению с традиционной обеспечивает содержание бензола ниже 0,7% и повышенное на 1–2 пункта октановое число (ОЧ) товарных бензинов.*

**П**ереход к выпуску автомобильных бензинов, удовлетворяющих стандартам «Евро-3» и «Евро-4», — актуальная задача для нефтеперерабатывающей промышленности России и Вьетнама. Основным показателем, сдерживающим производство таких бензинов, является содержание ароматических углеводородов (АУ), особенно бензола. По требованиям стандарта «Евро-4» суммарное содержание АУ не должно превышать 30% об., а содержание бензола — 1% об. [1].

В традиционной схеме НПЗ для повышения ОЧ прямогонного бензина служит процесс каталитического риформинга. Однако данный процесс является основным источником АУ и бензола в композиции автомобильных бензинов: содержание АУ в риформате составляет 60–70% об., в том

числе бензола — 2–7% об. Для снижения доли бензола в продуктах риформинга используют различные методы [2]:

- добавление оксигенатов: данный метод не приводит к кардинальному снижению содержания бензола;
- экстракционное выделение бензола: процесс достаточно сложен и энергоемок;
- алкилирование бензола олефинами: процесс требует дефицитных олефинов;
- трансалкилирование бензола и АУ  $C_{9+}$ : общее содержание АУ в бензинах не снижается, а выход целевой продукции уменьшается.

Наилучшим методом снижения содержания бензола является технология РИГИЗ, разработанная в УНИ в 1970-х годах проф. А. Ф. Ахметовым [3]. Ее сущность состоит в гидрировании бензола в головной фракции риформата в циклогексан с частичной изо-

меризацией в метилциклопентан. В результате ОЧ продукта не снижается.

Данный процесс может осуществляться на отдельной установке гидроизомеризации бензола в головной фракции риформата. Однако современные установки изомеризации, в том числе и на первом НПЗ Вьетнама по технологии Пенех-Диг, имеют возможность перерабатывать сырье с содержанием до 10% бензола и более 15% об. тяжелых углеводородов  $C_{7+}$  [4]. В связи с этим представляется рациональным проведение совместной изомеризации пентан-гексановой фракции и гидроизомеризации бензола путем добавления бензолсодержащей фракции н.к.–85°С риформата в сырье изомеризации. Блок-схемы производства бензинов по традиционной и предлагаемой технологиям приведены на **рис. 1**.

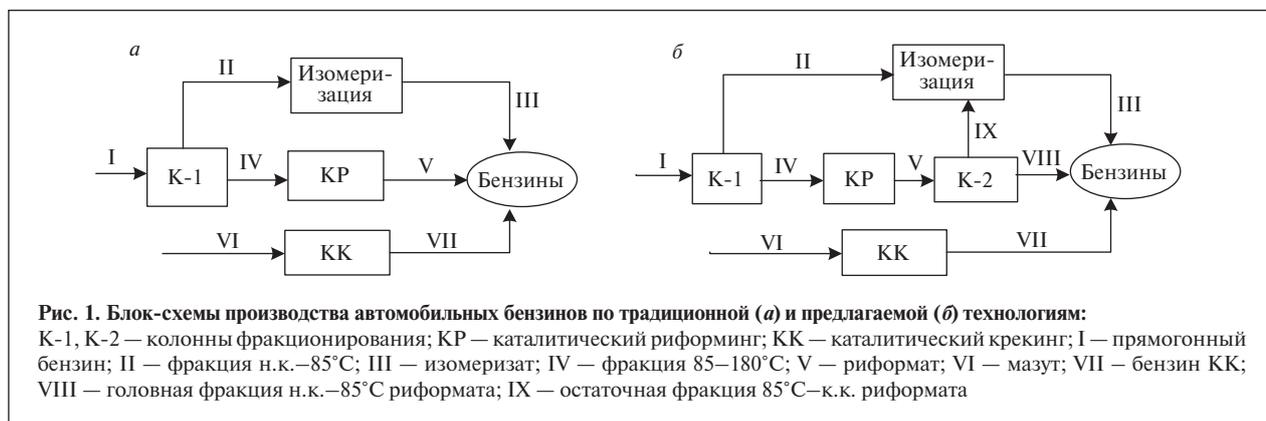


Таблица 1

Показатели	Сырье	Риформат		
		до фракционирования	после фракционирования	
			н.к.—85°C	85°C—к.к.
<b>Групповой углеводородный состав, % мас.</b>				
парафиновые	55,73	28,15	82,91	16,72
нафthenовые	31,47	5,01	0,76	5,90
ароматические	15,8	66,84	16,33	77,38
в том числе бензол	0,95	2,82	16,33	0,5
<b>Расход, кг/ч</b>	130 194	108 963	18 811	90 152
<b>Выход, % на сырье</b>	—	83,69	17,62	82,74
<b>ОЧ (по ИМ)</b>	60	96	75,7	100

По предложенной технологии риформат подвергается фракционированию на головную н.к.—85°C и остаточную 85°C—к.к. фракции. В головную фракцию переходит до 99% образующегося в процессе риформинга бензола. Эта фракция имеет низкое (70–75) ОЧ по исследовательскому методу (ИМ), содержит 15–20% бензола, 80–85% углеводородов C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub> — в основном нормальных или малоразветвленных парафинов. В табл. 1 приведены характеристики сырья и продуктов каталитического риформинга мощностью 1000 тыс. т/год.

Для подбора оптимального режима процесса было исследовано влияние его параметров на

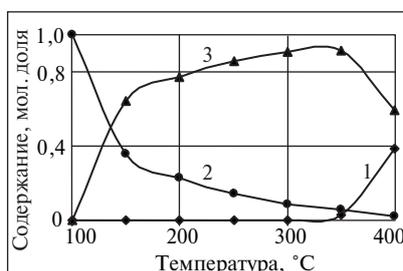
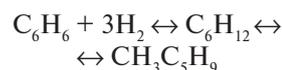


Рис. 2. Влияние температуры гидроизомеризации при давлении 3 МПа на содержание в получаемом продукте относительно содержания бензола в сырье компонентов: 1 — бензола; 2 — циклогексана; 3 — метилциклопентана

углеводородный состав продукта и проведен термодинамический расчет реакции гидроизомеризации бензола:



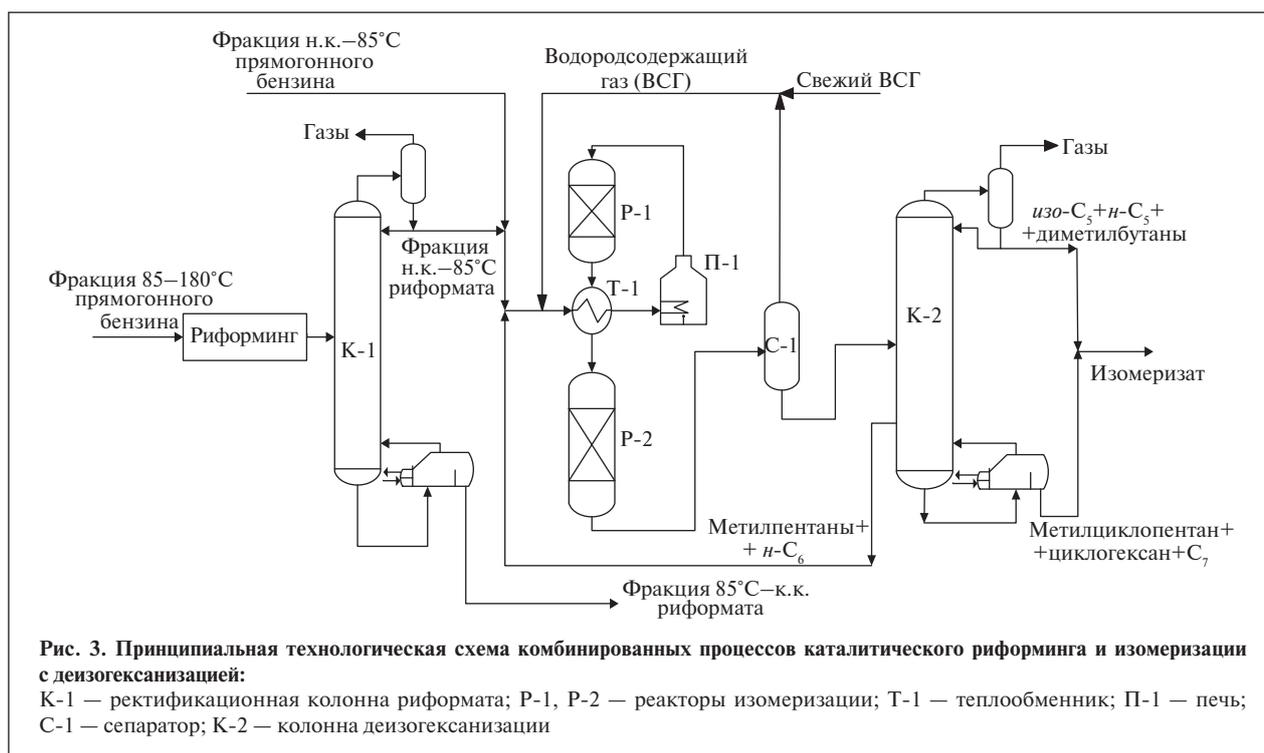
В результате установлено, что бензол полностью гидрируется при температуре ниже 350°C и давлении выше 1,5 МПа. Оптимальный режим совместной изомеризации: температура — 150–350°C, давление — 1,5–3 МПа. В продукте гидроизомеризации, получаемом при таком режиме, бензол отсутствует, а содержание метилциклопентана, у которого октановое число смешения (ОЧ) выше, чем у бензола, достигает максимума (рис. 2).

Принципиальная технологическая схема совместной изомеризации приведена на рис. 3. Установка имеет два реактора. Процесс проводится при температуре 280°C и давлении 2,5 МПа. В первом реакторе в основном идут реакции гидроизомеризации бензола и частично изомеризации *n*-парафинов, во втором — изомеризации *n*-парафинов.

В табл. 2 приведены результаты определения углеводородного состава сырья и продуктов изомеризации. Как видно, ОЧ (по ИМ) изомеризата при использовании

Таблица 2

Показатели	Сырье			Изомеризат		
	Фракция н.к.—85°C		Смесь фракций 1 и 2	фракции 1	смеси фракций 1 и 2	
	прямогонного бензина (1)	риформата (2)			за проход	после деизогексанизации
<b>Углеводородный состав, %</b>						
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	19,50	19,50	19,50	7,49	7,94	8,77
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	12,33	21,29	14,40	25,03	26,51	29,30
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	22,91	13,40	20,71	7,04	6,65	2,17
CH <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	19,85	17,91	19,40	19,22	18,16	5,94
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	2,47	3,45	2,70	17,65	16,67	27,24
бензол	1,59	16,33	4,99	0,0	0,0	0,0
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	5,51	0,76	4,41	4,24	4,50	4,97
CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	12,29	6,76	11,01	15,69	16,64	18,39
другие	3,56	0,60	2,88	3,64	2,93	3,23
<b>Расход, кг/ч</b>	62 500	18 811	81 311	61 250	79 685	79 685
<b>ОЧ (по ИМ)</b>	66,9	75,7	68,9	81,5	81,8	87,0



сырья с добавлением головной фракции риформата за проход составляет 81,5, без добавления — 81,7, т. е. добавление к сырью изомеризации фракции н.к.—85°C риформата не ухудшает качества изомеризата.

Повышение ОЧ (по ИМ) головной фракции риформата в составе продуктов изомеризации объясняется тем, что образующийся при гидроизомеризации бензола метилциклопентан имеет ОЧС = 104, т. е. больше, чем у бензола (ОЧС = 99), а присутствующие нормальные и маловетвленные парафиновые углеводороды C<sub>3</sub> и C<sub>6</sub> в головной фракции риформата при изо-

ризации превращаются в соответствующие высокооктановые изомеры.

С целью увеличения глубины изомеризации применяют различные схемы рециркуляции непревращенных *n*-парафиновых углеводородов или другие методы концентрирования *n*-парафиновых в продуктах реакции. Установлено, что вариант изомеризации с рециркуляцией *n*-гексана и метилпентанов дает самое высокое ОЧ и требует только одной колонны деизогексанизации, т. е. умеренной инвестиции. ОЧ изомеризата после деизогексанизации равно 87 (по ИМ). Общее превышение темпе-

ратуры в реакторах изомеризации составляет 23°.

В табл. 3 приведены характеристики получаемых бензинов по традиционной и предложенной технологиям. Как видно, бензин, полученный по предложенной технологии, обладает по сравнению с бензином, полученным по традиционной технологии, улучшенными характеристиками. Так, в его составе содержание изомеризата увеличивается, а содержание риформата уменьшается, что обуславливает улучшение пусковых свойств бензинов и снижение содержания АУ. Однако суммарное содержание АУ в бензинах снижается только на 1% об.,

Таблица 3

Компонент	Традиционная технология				Предложенная технология			
	Содержание, % об.			ОЧ (по ИМ)	Содержание, % об.			ОЧ (по ИМ)
	компонента в товарном бензине	АУ	бензола		компонента в товарном бензине	АУ	бензола	
Изомеризат	13,40	0	0	87	19,79	0	0	87
Риформат	38,21	66,8	2,8	95	31,76	77,4	0,5	100
Бензин КК	48,39	40	1,0	98	48,45	40	1,0	98
Товарный бензин	100	44,88	1,55	94,6	100	43,96	0,64	95,2

в основном за счет уменьшения содержания бензола. Данное снижение, как отмечалось выше, — главная цель данной работы. Содержание бензола составляет ниже 0,7% об., что удовлетворяет требованию стандарта «Евро-4». К преимуществам данной технологии следует отнести повышение на 1 пункт ОЧ (по ИМ) товарного

бензина, в состав которого входят изомеризат, риформат и бензин КК, и на 2 пункта, если в состав бензина входят только изомеризат и риформат.

Таким образом, разработанная технология, требующая использования только одной колонны фракционирования риформата, может быть внедрена на всех не-

фтеперерабатывающих заводах России и Вьетнама, имеющих в составе установки риформинга и изомеризации. Эта технология по экономическим характеристикам превосходит другие способы снижения содержания бензола в бензинах благодаря умеренной инвестиции и повышению ОЧ головной фракции риформата.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абросимов А. А.* Экология переработки углеводородных систем: Учебник / Под ред. М. Ю. Доломатова и Э. Г. Теляшева. — М.: Химия, 2002. — 608 с.
2. *Мнушкина О. И., Касьянов А. А., Самойлов Н. А.* — ХТТМ. — 2006. — № 3. — С. 18–22.
3. *Ахметов А. Ф.* Канд. дис. Уфа: УГНТУ, 1976.
4. Proceedings of the 20th Scientific Conference Hanoi University of Technology, 2006. — 390 с.

*Вниманию специалистов!*

**И. М. Колесников**

### КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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



**Е. А. Мазлова, Л. Б. Шагарова**

### ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Книга посвящена экологически обоснованным решениям при проектировании, строительстве и эксплуатации объектов нефтегазового комплекса с использованием специальной методики комплексной оценки.

Предназначена для работников научных и проектных институтов, сотрудников органов государственной экспертизы, контроля, аудита, студентов вузов.

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

## **Стабилизация продуктов мягкого гидрокрекинга. Анализ схемы и оптимизация технологического режима**

*Рассмотрены причины, исключающие полное выделение фракций дизельного топлива при осуществлении процесса мягкого гидрокрекинга вакуумного газойля. Предложено для обеспечения полного их выделения применение регулярной структурированной насадки.*

**А**нализ динамики производства и потребления нефтепродуктов в начале XXI века свидетельствует о неуклонном росте производства и потребления бензина и средних дистиллятов. На перспективу прогнозируются опережающие темпы роста потребления дизельного топлива по сравнению с потреблением бензина. Основным фактором, обуславливающим возрастание спроса на дизельные топлива, является дизелизация автотранспорта, что объясняется высокой надежностью, долговечностью и экологичностью дизельного двигателя.

Широкие возможности для получения максимального количества дизельного топлива обеспечивает процесс глубокого гидрокрекинга. Однако этот процесс характеризуется высокими капитальными и эксплуатационными затратами. С экономической точки зрения более целесообразно получение дизельного топлива на установках гидрокрекинга при умеренном давлении (<10 МПа) — в процессе мягкого гидрокрекинга (МГК).

Преимущества этого процесса: более низкие парциальное давление и расход водорода, а также высокая гибкость, которая достигается регулированием режима эксплуатации установок

и позволяет быстро реагировать на изменение конъюнктуры спроса на моторные топлива. Варьирование ассортимента продуктов обеспечивается эксплуатацией установки МГК либо в режиме максимального превращения сырья в дизельное топливо, либо в режиме глубокого гидрообессеривания с целью получения максимального количества сырья каталитического крекинга.

Дополнительными факторами, стимулирующими внедрение процесса МГК в современную практику нефтепереработки, явились, с одной стороны, сокращение потребления котельных топлив, что привело к появлению дополнительных ресурсов сырья для производства дистиллятов, с другой, выделение средних дистиллятов в блоке гидрообессеривания, что дает возможность глубокой очистки вакуумных дистиллятов и увеличения производительности установок каталитического крекинга в целом. Все это создало предпосылки для реализации процесса МГК на действующих установках (блоках) гидрообессеривания вакуумного газойля.

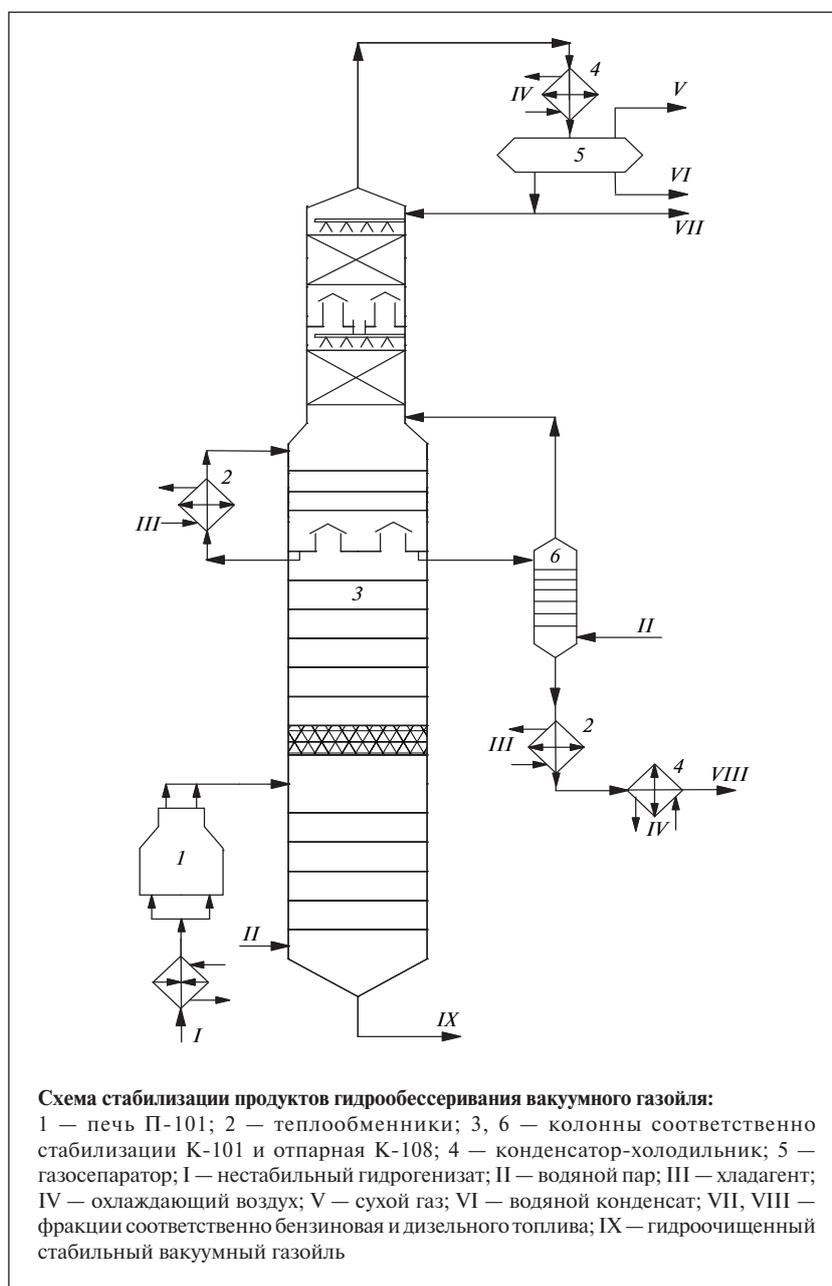
В блоке гидрообессеривания комплекса Г43-107/1м для реализации процесса МГК было решено заменить катализатор.

Основным узким местом реализации этого процесса оказалась подсистема стабилизации его продуктов. Согласно проектной схеме стабилизации продуктов гидрообессеривания, газы и бензиновые фракции отбираются из колонны К-101 сверху, фракция дизельного топлива — сбоку и далее через отпарную колонну К-108, стабильный гидроочищенный вакуумный газойль — снизу. Поскольку в процессе гидрообессеривания выход газов, легких и средних дистиллятов низкий (глубина конверсии не превышает 5–9% мас.), концентрационная секция существующей колонны К-101 по проекту выполнена диаметром 1,6 м. В то же время отгонная секция имеет диаметр 3,2 м, а контактные устройства в зависимости от нагрузки по жидкости выполнены по зонам двух- и четырехпоточными по жидкости.

Глубина конверсии вакуумного газойля в процессе МГК колеблется от 20 до 40% мас. в зависимости от жесткости технологического режима. Поэтому выход газов, легких и средних дистиллятов возрастает в 2–3 раза. В этих условиях стала необходимой оптимизация как технологического режима, так и материального баланса комплекса (табл. 1) путем корректировки

Таблица 1

Сырье и продукты	Подсистема стабилизации продуктов	
	гидрообессеривания (существующая)	МГК (оптимальная)
	<i>Взято, т/сут (% мас.)</i>	
Нестабильный гидрогенизат	6510,5 (100)	6510,5 (100)
	<i>Получено, т/сут (% мас.)</i>	
Газы C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	71,6155 (1,1)	91,147 (1,4)
Бензиновая фракция н.к.–180°С	143,231 (2,2)	279,951 (4,3)
Фракция дизельного топлива 180–350°С	579,4345 (8,9)	1250,016 (19,2)
Стабильный гидрогенизат	5716,219 (87,8)	4889,396 (75,1)
Итого	6510,5 (100)	6510,5 (100)



отбора легких и средних дистиллятов без изменения схемы разделения.

Для анализа функционирования действующей схемы стабилизации продуктов гидрообессеривания вакуумного газойля в комплексе Г43-107/1м (см. рисунок) применили модифицированный метод релаксации [1]. Результаты расчетов стабилизации продуктов гидрообессеривания в сравнении со стабилизацией продуктов МГК приведены в табл. 2–4.

Анализ результатов этого этапа расчетов показал, что колонны К-101 и К-108 при стабилизации продуктов гидрообессеривания в проектном режиме работают удовлетворительно и обеспечивают качество получаемых продуктов, соответствующее стандартам предприятия. Тем не менее выделить в этих условиях содержащиеся в нестабильном гидрогенизате дизельные фракции в полном объеме не удастся. Этому препятствуют недостаточность нагрева нестабильного гидрогенизата перед подачей в зону питания колонны К-101 и относительно высокое давление в подсистеме разделения.

Неоптимальность проектных условий разделения более четко проявляется при стабилизации продуктов МГК и при полном выделении образующихся дизельных фракций. Поэтому следующий этап расчетного анализа подсистемы стабилизации продуктов МГК выполнили для более жестких условий разделения. Температуру нагрева сырья на выходе из печи П-101 повысили до 375°С. При этом давление (абсолютное) в подсистеме стабилизации снизили до уровня, позволяющего поддерживать стабильный технологический режим в подсистеме, — 0,17 МПа в зоне питания и увеличили подачу водяного пара вниз колонны К-101 до 1% мас. на сырье.

Таблица 2

Параметры технологического режима	Стабилизация продуктов	
	гидрообессеривания по существующей схеме	МГК по оптимальной схеме
<b>Температура, °С</b>		
гидрогенизата в зоне питания колонны К-101	353	369
в верхней части колонны		
К-101	154	142
К-108	208	249
в нижней части колонны		
К-101	358	356
К-108	206	244
водяного пара внизу колонны		
К-101	400	400
К-108	280	280
орошения колонны К-101		
острого	35	35
циркуляционного	140	140
<b>Давление, МПа</b>		
в колонне К-101		
в зоне питания	0,243	0,175
в верхней части	0,222	0,170
в газосепараторе	0,19	0,15
в верхней части колонны К-108	0,232	0,172
<b>Расход орошения, % мас. на сырье</b>		
острого	2,6	7,4
циркуляционного	45	48
<b>Расход водяного пара внизу колонны, кг/ч</b>		
К-101	275	271,3
К-108	275	270

В результате отбор дистиллятов из продуктов МГК удалось довести до уровня их потенциального содержания в гидрогенизате — сырье колонны К-101.

Результаты расчетов (см. табл. 2) показали, что в вышепри-

веденных условиях верхняя концентрационная секция колонны К-101 перегружается по расходу как пара, так и жидкости. При таком гидродинамическом режиме в этой секции, имеющей диаметр 1,6 м, существующие тарельчатые

устройства неработоспособны. Поэтому было предложено клапанно-прямоточные тарелки заменить структурированной насадкой «INTALOX 3Т», а в остальных зонах колонны сохранить существующие тарельчатые

Таблица 3

Показатели	Колонна				
	К-101: зона				К-108
	нижняя	над зоной питания	циркуляционного орошения	верхняя	
<b>Температура, °С</b>					
паров	357	331	195	167	196
жидкости	357	330	197	162	195
<b>Давление, МПа</b>					
	0,192	0,189	0,183	0,170	0,172
<b>Скорость паров, м/с</b>					
допустимая	1,01	0,82	1,05	0,99	1,09
фактическая	0,11	0,41	0,22	1,0	0,08
<b>Фактор паровой нагрузки, м/с·(кг/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup></b>					
	0,86	2,55	2,44	4,82	0,6
<b>Скорость жидкости в сливном устройстве, см/с</b>					
	6,2	5,7	4,3	3,6	7,47
<b>Высота подпора жидкости над сливом, см</b>					
	5,1	0,1	0,4	1,97	3,32

Таблица 4

Показатели	Фракция		Гидроочищенный вакуумный газойль
	бензиновая	дизельного топлива	
Температура, °С			
н.к.	14/24	180/182	271/327
к.к.	214/180	360/360	548
вспышки (в закрытом тигле)	—	68/74	117/138
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	748/742	845/845	922/923

Примечание. В числителе — при гидрообессеривании вакуумного газойля, в знаменателе — при МГК.

устройства. После такой модернизации в верхней части колонны

К-101 во всех ее зонах достигается работоспособность контактных

устройств в диапазоне устойчивой работы. Это обеспечивает требуемое качество разделения всех выделяемых продуктов процесса МГК (см. табл. 4).

Таким образом, в существующей подсистеме стабилизации гидрогенизата вакуумного газойля комплекса Г43-107/1м устранена причина, препятствующая полному выделению в процессе МГК дизельных фракций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марушкин Б. К., Арсланов Ф. А., Беликова И. А. и др. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по теории и практике ректификации нефтяных смесей. — Уфа, 1975. — С. 20–24.
2. Гиреев Р. Г., Арсланов Ф. А. — В кн.: Материалы II Международной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)». — Уфа: УГНТУ, 2001. — 200 с.

**Вниманию специалистов!**

**Б. П. Туманян**

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

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

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

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

**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.**

## Универсальная система инжекционной подачи сырья и воздуха в реактор окисления гудрона

*Разработана универсальная система инжекционной подачи сырья и воздуха в окислительный реактор, обеспечивающая его эффективную работу в широком диапазоне (15–40 м<sup>3</sup>/ч) производительности по сырью: получение окисленных битумов улучшенного качества, снижение удельного расхода воздуха и содержания кислорода в газах окисления.*

**А**нализ результатов внедрения инжекционного окислительного реактора [1] на битумной установке 19/5 ЗАО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания» (ЗАО «РНПК») показал, что его оптимальный диапазон производительности по гудрону составляет 25–35 м<sup>3</sup>/ч.

При сезонном сокращении потребления битумов и, как следствие, при снижении производительности реактора по сырью до 20 м<sup>3</sup>/ч и более повышается удельный расход воздуха, что свидетельствует о снижении эффективности работы сырьевого и воздушного инжекторов из-за уменьшения их загрузки по рабочим потокам — сырью и воздуху. Температурный режим работы реактора становится менее стабильным.

Устройство и принцип работы инжекционной системы подачи сырья и воздуха в окислительный реактор, а также результаты ее внедрения подробно описаны в работе [2].

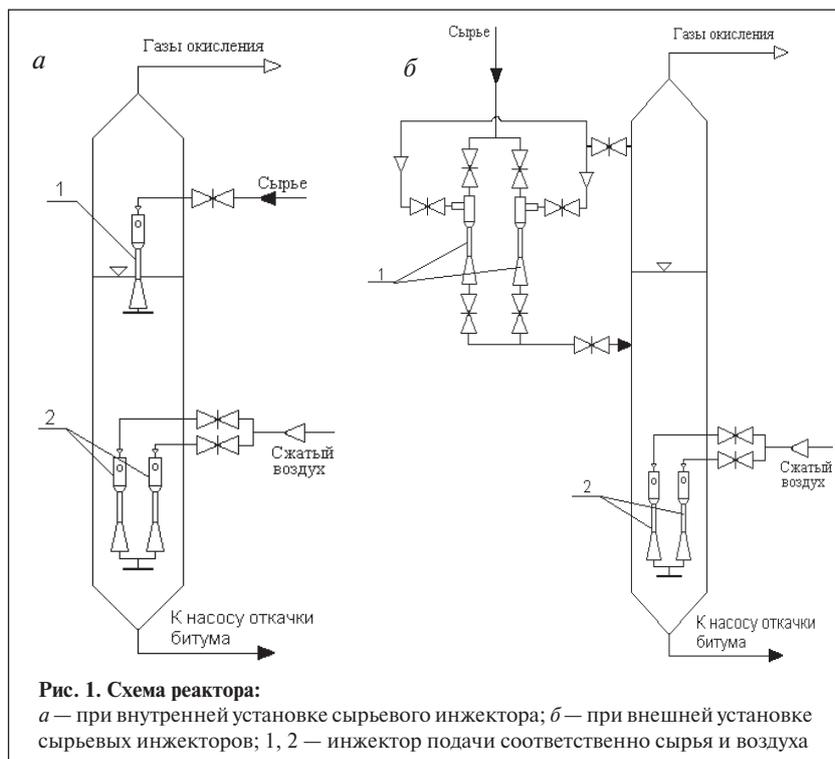
Расчеты показали, что для создания условий эффективной работы реактора в широком диапазоне производительности необходима установка двух сырьевых инжекторов внутри реактора и двух воздушных инжекторов

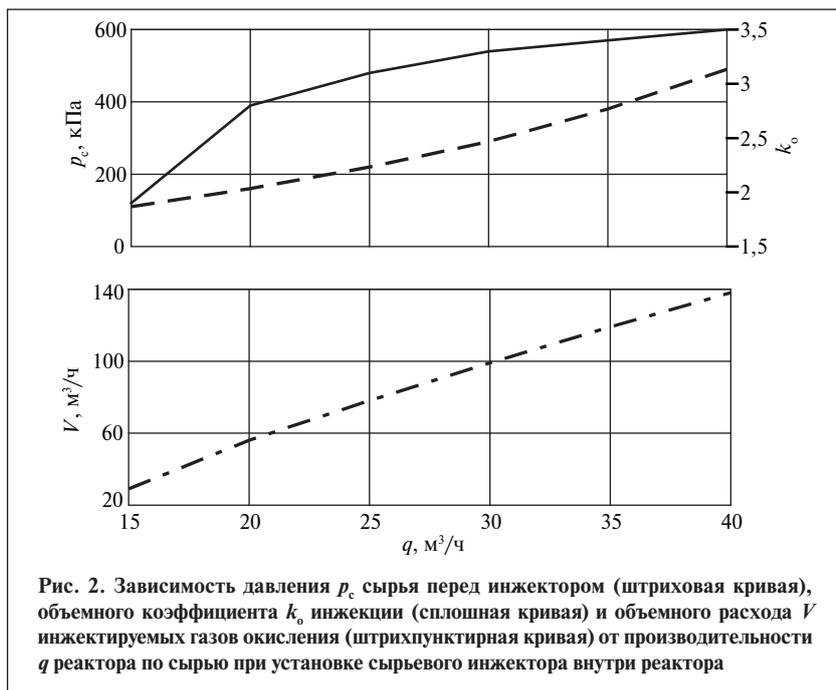
внутри реактора. Однако и один сырьевой инжектор с соответствующими параметрами, установленный внутри реактора, способен работать в диапазоне производительности реактора по сырью, соответствующем диапазону производительности при внешней установке двух сырьевых инжекторов.

Были рассмотрены два варианта расположения сырьевых инжекторов: одного — внутри

реактора (рис. 1, а) и двух — вне реактора (рис. 1, б). Расчеты инжекционной системы подачи сырья и воздуха проводили при следующих предельных значениях основных режимных параметров работы реактора: производительность по сырью — 15–40 м<sup>3</sup>/ч, расход воздуха (в нормальных условиях) — 1500–3500 м<sup>3</sup>/ч, давление в газовом пространстве — 5–45 кПа.

Некоторые результаты расчетов, позволяющие судить о





гидродинамических параметрах работы инжекционной системы, приведены на рис. 2–5.

Как видно из рис. 2, расположенный внутри реактора сырьевой инжектор наиболее эффективно начинает работать, когда производительность по сырью приближается к  $20 \text{ м}^3/\text{ч}$ . При этом резко повышается объемный коэффициент инъекции. Дальнейшее увеличение коэффициента инъекции, связанное с ростом производительности по сырью, незначительно. Зависимости требуемого давления сырья перед инжектором (на входе в сопло) и объемного расхода инжектируемых газов окисления от производительности реактора по сырью близки к линейным.

При максимальной производительности по сырью —  $40 \text{ м}^3/\text{ч}$  требуемое давление сырья не превышает  $500 \text{ кПа}$ , т. е. находится в допустимых пределах. Анализ возможностей оборудования ряда битумных производств показал, что применяемые насосы способны развить такое давление перед инжектором с учетом всех потерь напора в линии подачи сырья.

Объемный расход инжектируемых газов окисления при этом достигает максимума.

Приведенные на рис. 2 значения давления сырья соответствуют принятым пределам давления в газовом пространстве реактора. Снижение этого давления будет сопровождаться увеличением коэффициента инъекции (при данном расходе сырья) и, как следствие, объемного расхода инжектируемых газов окисления, однако требуемое давление сырья

перед инжектором, соответствующее данной производительности реактора по сырью, будет уменьшаться.

При внешнем расположении сырьевого инжектора возникновение дополнительных гидравлических сопротивлений (как в линии газов окисления, поступающих в инжектор, так и в линии подачи газожидкого потока в реактор) приводит к снижению эффективной работы инжекционной системы. Требуемая эффективность может быть достигнута при установке двух инжекторов, один из которых будет работать при малой (до  $25 \text{ м}^3/\text{ч}$ ), а другой при большой (более  $25 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) производительности реактора по сырью.

Как видно из рис. 3, объемный коэффициент инъекции при значениях производительности, соответствующих применению того или иного инжектора, изменяется незначительно. Зависимости объемного расхода инжектируемых газов окисления от производительности реактора по сырью в соответствующем диапазоне носят линейный характер (рис. 4). Максимальное требуемое давление сырья перед входом в инжектор находится в пределах  $530\text{--}580 \text{ кПа}$ .



Давление сырья перед инжектором было рассчитано с учетом потери напора в линии подачи газожидкой смеси в реактор. Потеря напора из-за сложности ее расчета была принята по результатам внедрения инжекционной системы в битумном производстве ЗАО «РНПК».

Из сравнения данных рис. 3 и 4 с данными рис. 2 следует, что при внешней установке двух сырьевых инжекторов стабильность работы инжекционной системы повышается: практически во всем диапазоне значений производительности реактора по сырью коэффициент инжекции изменяется незначительно. Некоторое снижение эффективности работы инжекционной системы наблюдается при наиболее низкой производительности аппарата — 15–17,5 м<sup>3</sup>/ч и при работе системы с высокой потерей напора в линии подачи газожидкой смеси от инжектора в реактор.

При внешнем расположении инжекторов снижение объемного коэффициента инжекции обусловлено необходимостью преодоления дополнительных гидравлических сопротивлений как в линии газов окисления, поступающих из реактора в инжектор, так и в линии подачи газожидкого потока от инжектора в аппарат.

Результаты внедрения инжекционной системы и расчеты показали, что один воздушный инжектор не обеспечивает заданной эффективности работы в широком диапазоне расходов воздуха. Из рис. 5, а–в видно, что при применении двух воздушных инжекторов, работающих в диапазоне малых и больших расходов воздуха (при указанных на рис. 5, а удельных расходах воздуха) объем инжектируемой газозвушной смеси в зоне установки воздушных инжекторов составляет 12–28% от объемного расхода поступающего воздуха (см. рис. 5, в).



Рис. 4. Зависимость объемного расхода  $V$  инжектируемых газов окисления от производительности  $q$  реактора по сырью при внешней установке двух сырьевых инжекторов:  
1, 2 — при давлении в реакторе соответственно 15 и 30 кПа

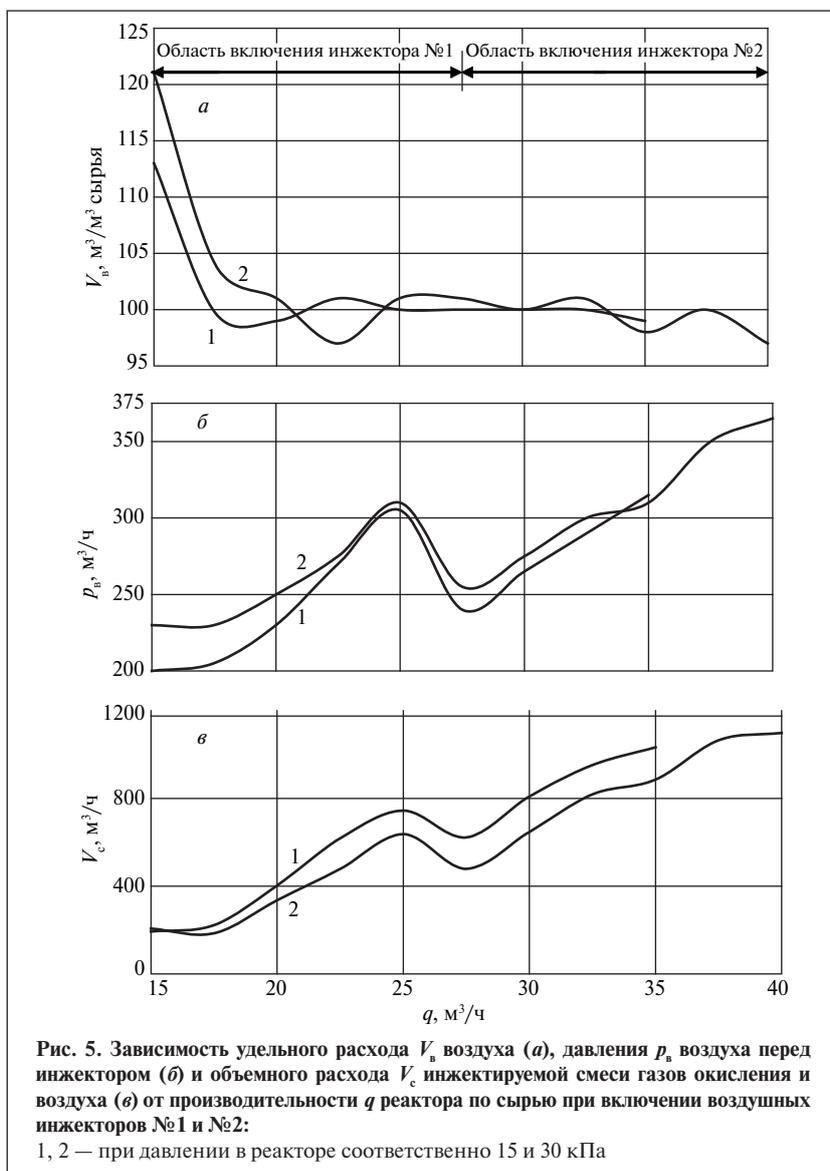


Рис. 5. Зависимость удельного расхода  $V_v$  воздуха (а), давления  $p_v$  воздуха перед инжектором (б) и объемного расхода  $V_c$  инжектируемой смеси газов окисления и воздуха (в) от производительности  $q$  реактора по сырью при включении воздушных инжекторов №1 и №2:  
1, 2 — при давлении в реакторе соответственно 15 и 30 кПа

Результаты промышленной эксплуатации инжекционной системы в сочетании с результатами соответствующих расчетов показали, что требуемая интенсификация процесса окисления начинается с отношения объема инжектируемой газовой смеси к объемному расходу воздуха, равного 9–10%. При малых расходах воздуха, соответствующих производительности по сырью 15 м<sup>3</sup>/ч, требуемое отношение указанных параметров обеспечивается при увеличении удельного расхода воздуха до 112–122 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья. При больших значениях производительности реактора по сырью эффективная работа

инжекторов обеспечивается при удельном расходе воздуха 97–102 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья.

Изменение давления в газовом пространстве (см. рис. 5, в), так же как и уровня среды в реакторе, несущественно влияет на работу воздушных инжекторов. При производительности по сырью выше 35 м<sup>3</sup>/ч требуемое давление для обеспечения прохода 3500 м<sup>3</sup>/ч воздуха через сопло инжектора № 2 превышает 320 кПа. В этом случае для того, чтобы не допустить перехода в сверхкритическую область истечения воздуха из сопла, в некоторой степени снижающего коэффициент инжекции, целесообразно давление

в газовом пространстве реактора поднять до 35–45 кПа.

Таким образом, разработанная инжекционная система подачи сырья и воздуха расширяет диапазон эффективной работы реактора при сохранении всех преимуществ, достигнутых ранее [2]: получение окисленных битумов улучшенного качества, снижение удельного расхода воздуха и содержания кислорода в газах окисления.

*В ООО «ВОКСТЭК» разработана техническая документация в объеме рабочего проекта для изготовления и внутренней установки сырьевого и воздушных инжекторов.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2203132 (РФ).
2. Яковлев С. П., Логинов С. А., Косильников А. В. и др. — ХТГМ. — 2003. — № 1–2. — С. 48–51.

## Вниманию специалистов!

**В. А. Казарян**

### ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

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

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

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

**В. Д. Рябов**

### ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

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

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

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

# Повышение уровня безопасности эксплуатации трубчатых печей на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии

**П**арк трубчатых печей нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий более чем на 90% состоит из построенных 20 лет и более назад, многие печи эксплуатируются 40 лет и более. Технические средства и возможности контроля за работой печей за эти годы кардинально изменились. В 2000–2003 гг. практически заново создана нормативная база, регламентирующая требования безопасной эксплуатации печей [1–3]. После введения этих документов практически все печи, построенные до 2004 г., оказались не соответствующими нормам Ростехнадзора (РТН). Все это, а также многочисленные аварии на печах, имевшие место в прошлые годы, привели к необходимости приведения трубчатых печей к нормам и повышения уровня их безопасной эксплуатации.

В ООО «Алитер-Акси» накоплен определенный опыт реализации современных правил РТН на действующих печах. Данная статья посвящена проблемам, возникающим при приведении действующих трубчатых печей к нормам.

Требования нормативных документов [1–3] можно разделить на три основные группы.

- контроль погасания пламени основной и пилотной горелок, блокирование работы печи при срабатывании датчиков погасания пламени;

- регулирование и контроль соотношений топлива и воздуха,

топлива и водяного пара на горение, контроль за уровнем тяги в печи, блокирование работы топливной системы при нарушении параметров работы этой системы и системы эвакуации дымовых газов;

- блокирование подачи сырья и топлива, работы систем паровой защиты и продувки змеевика при прогаре и повреждении труб змеевика.

Первый этап приведения технологических печей к нормам включает проектирование фактически новой технологической схемы работы печи. Однако с реализацией выбранных технических решений возможны проблемы, обусловленные конструктивными особенностями старых печей. На некоторых типах печей не все требования РТН выполнимы. Конкретные примеры рассмотрим ниже.

**Установка датчиков погасания пламени.** Это требование вызвало большие возражения после его введения в 1999 г. в основном из-за отсутствия надежных приборов фиксации пламени основной и пилотной горелок при совместной работе. Однако за последние годы появился ряд оптических и термических приборов, обеспечивающих надежную эксплуатацию печи во многих случаях. Так, в пилотную горелку ее производитель — ЗАО «НПЦИЭО» монтирует запально-защитное устройство и датчик погасания пламени. Регистрация пламени пилотного газа облегчается благодаря ис-

пользованию в качестве этого газа, как правило, природного газа. Спектр излучения последнего постоянен, для его регистрации существуют как российские, так и зарубежные датчики.

Для регистрации пламени основной горелки многие отечественные НПЗ используют датчики погасания пламени фирмы «Fireye». Датчики этой фирмы регистрируют колебания излучений в инфракрасном или ультрафиолетовом диапазоне излучения. Есть датчики, которые совмещают оба диапазона, что позволяет программировать прибор на конкретную горелку. Однако для некоторых печей и типов горелок выбор датчиков, их настройка и программирование являются достаточно индивидуальными, творческими процессами.

Так, при использовании в качестве топлива водородсодержащего газа (ВСГ) на выбор и программирование датчика для надежной регистрации пламени настольной горелки было затрачено более полугода. При использовании жидкого топлива надежность работы ультрафиолетового датчика зависит от количества пара, подаваемого на распыл топлива.

Поэтому работоспособность датчика желательно проверить заранее в течение не менее месяца. Иногда на достижение положительного результата уходит до года.

Основной недостаток датчиков фирмы «Fireye» — высокая стоимость. Есть и другие произво-

дители, например фирма «Durag», которая выпускает датчики погасания пламени для широкого спектра излучения. Эти датчики можно эффективно использовать при наличии опыта их применения на аналогичных объектах.

Хорошие результаты показали температурные датчики погасания пламени основной и пилотной горелок. Так, на печи установкой висбрекинга Ухтинского НПЗ в 2006 г. в пламя основных горелок были установлены термопары, от которых при падении температуры ниже 400°C поступает сигнал на погасание горелки. Однако в некоторых случаях отмечается длительное время срабатывания таких датчиков, поэтому их установка также требует изучения конкретной задачи. Обслуживание датчика состоит в визуальном контроле его состояния и замене с периодичностью один раз в год.

Выбор типа датчиков (оптический или температурный) осуществляется проектной организацией и зависит от ее опыта и понимания особенностей работы конкретного объекта. После выбора и установки датчиков необходимо определить логику срабатывания блокировок при поступлении сигнала от датчиков. Правила РТН не дают указаний по этому вопросу. Решение принимают разработчик проекта приведения и заказчик. При наличии в печи одной горелки (основной) блокирование подачи топлива на горелку осуществляется при срабатывании ее датчика, при наличии основной и пилотной горелок подача топлива блокируется на обе горелки при срабатывании датчика пилотной горелки. При наличии в печи нескольких горелок логика может быть иной.

При погасании одной горелки соседняя с ней является источником воспламенения (фактически пилотной). Печь можно не выключать. В таких печах возможно блокирование подачи топлива при

погасании не менее двух рядом стоящих горелок. В цилиндрических печах, где пламя горелок направлено в центр печи, каждая из горелок является источником воспламенения для остальных. В этом случае возможно блокирование подачи топлива на горелки при срабатывании половины датчиков погасания. Такой подход позволяет персоналу разобраться в причине срабатывания датчика погасания (неисправность датчика или горелки) без остановки печи, при этом безопасность эксплуатации не снижается.

**Регулирование горения. Контроль горения и уровня тяги в печи.** Организация автоматического прекращения подачи топлива на горение при падении разрежения в печи не представляет сложности для печей всех типов. Проблемы могут быть связаны только с физическим состоянием печи. Если шатровая печь имеет кожух в плохом состоянии, подземный боров частично засыпан или залит грунтовыми водами, разрежение в печи будет минимальным (иногда положительным) и будет изменяться в зависимости от внешних факторов, например от скорости ветра, осадков, атмосферного давления. В этом случае необходимо либо ремонтировать печь и систему эвакуации дымовых газов, либо отказываться от блокировки.

Для печей с инжекционными горелками соотношение топлива и воздуха можно контролировать по косвенному показателю — содержанию кислорода в дымовых газах. Регулирование процесса горения в данном случае осуществляется с помощью контура управления: контрольная точка — содержание кислорода в дымовых газах, исполнительный механизм — шибер на дымоходе печи. Технологичность данного контура актуальна для печей с ограниченным числом горелок: не более 5.

Для печей с дутьевыми горелками соотношение топлива и воздуха проще регулировать через контур: перепад давления топлива на горелки — давление воздуха на горелку или группу горелок. Эффективность этого способа регулирования во многом зависит от физического состояния печи, герметичности ее кожуха и состояния дымохода (подземного бора) от печи к дымовой трубе.

В печах с большим числом горелок, а также в многокамерных печах, в которых каждая камера не оборудована шиберами (например, в печах установок каталитического риформинга), соотношение топлива и воздуха в каждой горелке можно регулировать вручную.

Средства контроля за уровнем тяги в печи — датчики разрежения устанавливают на выходе из камеры радиации. Не все старые печи могут быть оснащены этими датчиками для организации контроля разрежения и использования автоматического контура управления разрежением в печи. Печи с подземными газоходами, оборудованные гильотинными шиберами, не могут быть оснащены системами контроля и автоматического управления разрежением. Печи установок каталитического риформинга 35-11/300, 35-11/600, 35/6 и др. также не могут иметь эффективный автоматический контур управления разрежением в печи, так как под ее сводом почти всегда подпор [4, 5].

Для организации такого контура в печах многих типов необходимо подземные дымоходы с системой шибера выносить наружу и устанавливать электропривод дымососа с частотным регулятором. Для полного приведения печей некоторых типов (например, шатровых) к нормам необходима масштабная реконструкция, сопоставимая по затратам со строительством новой печи.

**Обеспечение безопасности печи при прогаре (повреждении) печных труб.** Блокирование подачи продукта в печь и топлива к горелкам при прогаре труб не представляет технических сложностей. Для этого используют датчики температуры на перевале (в случае негорючего продукта, например пара, они неэффективны) и датчики изменения давления на входе в змеевик и выходе из него.

Организовать подачу инертного газа или пара в объем печи также не сложно. Однако в высокотемпературные печи, такие как печи парового риформинга, подача пара или относительно холодного инертного газа в трубы с рабочей температурой 950–1050°C может привести к более тяжелой аварии (термошоковому растрескиванию труб) элементам змеевика. В этом случае данное требование РТН выполнять, по нашему мнению, нецелесообразно.

Нежелательна и подача пара в печи, футерованные волокнистыми материалами. В этом случае лучше использовать азот.

Выполнение требований опорожнения змеевика при прогаре труб не вызывает сложностей на установках первичной переработки нефти. Подача пара в змеевик обеспечивает выполнение этого требования. В процессах с тяжелыми продуктами (термический крекинг, висбрекинг) возникают определенные трудности. Рабочее давление в системе змеевиков

и реакционной камере — от 1 до 2 МПа, а давление острого пара — от 1 до 1,2 МПа, что не позволяет вытеснить продукт паром. Поэтому необходимо дополнительно обсудить технические решения, обеспечивающие выполнение данного требования.

На установках каталитического риформинга использование пара исключено. Единственным решением является применение инертного газа с избыточным давлением не менее 3 МПа. В этом случае необходимо проработать алгоритм останова центробежных насосов и компрессоров подачи ВСГ, а также пуска воздушного компрессора.

**Перспективы развития требований по эксплуатации печей.** Появление требований РТН стало серьезным шагом на пути повышения уровня безопасности этих объектов. Несомненно, в ближайшей перспективе нормативные правила будут развиваться и совершенствоваться.

Вероятно, появятся требования установки датчика наличия горючих газов в объеме камеры радиации подачи топлива на горелки, что повысит безопасность пусковых операций печи, а также запретительные экологические требования по эксплуатации печей. С введением обязательного количественного анализа содержания монооксида углерода и оксидов азота в дымовых газах с

функциями блокировки работы печи повысятся требования к состоянию горелок (вплоть до их замены) и контуров управления горением.

В данной статье обсуждены только проблемы, возникающие при приведении действующих печей к нормам. Реализация требований нормативных документов приведет к полной замене системы управления печью, повышению уровня безопасности, созданию для персонала установки условий, позволяющих следить за развитием аварийной ситуации на печи и управлять локализацией аварии, не выходя из операторной.

Однако выполнение требований нормативных документов во многом зависит от качества проектов приведения печей к нормам, квалификации персонала установки, его умения разбираться в предлагаемых схемах и желаний их эксплуатировать. Для реализации этих проектов потребуются обновления нормативной базы предприятия (регламента работы установки) по возникновению и локализации аварийных ситуаций на этих объектах.

Работы по приведению печей к нормам, несмотря на описанные проблемы и высокую стоимость, крайне важны: они позволяют значительно повысить уровень безопасной эксплуатации печей, что является одной из основных целей развития предприятий нефтеперерабатывающей отрасли.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств.
2. ПБ 09-563-03. Правила промышленной безопасности для нефтеперерабатывающих производств.
3. Правила безопасной эксплуатации и охраны труда для нефтеперерабатывающих производств. Приказ №162 Минэнерго России от 27.12.2000.
4. Жидков А. Б., Ванслов А. В. — Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2001. — №12. — С. 13–14.
5. Жидков А. Б., Ванслов А. В., Егоренко Б. М. и др. — ХТТМ. — 2005. — №4. — С. 19–22.

# Новые конструктивные решения гибридных градирен

**С** развитием промышленности и дальнейшей урбанизацией, превращающей даже самые глухие уголки любой страны во вполне комфортабельные для проживания районы, обостряется проблема сосуществования современных энергетических комплексов и экологически безопасных условий проживания. Нахождение компромисса между экологическими и экономическими показателями, выбор наиболее оптимальных вариантов водопотребления, как для больших промышленных комплексов, так и для отдельных «малых» производств, в первую очередь связаны с созданием аппаратов, удовлетворяющих всему комплексу предъявляемых заказчиком требований.

Естественно, первыми проблемами «водоохлаждения» для промышленных и энергетических установок стали решать страны с минимальными запасами воды и ограниченными площадями проживания. Так, в странах Западной Европы и Ближнего Востока системы прямого охлаждения энергоблоков водой рек, озер и градирен начали заменять так называемыми «сухими» градирнями — установками, выполняющими охлаждение необходимой в технологическом процессе воды в замкнутом цикле без использования открытых водоемов или с частичным использованием их при пиковых нагрузках.

В разных странах мира эксплуатируются «сухие» градирни фирмы GEA—EGI Contracting/Engineering Co. Ltd. (Германия), АО «Энергетика» и др.

Кратко рассмотрим применение градирен различного типа.

Градирни «мокрого» типа изначально были созданы как конденсаторы смешения. Они возникли в результате стремлений создать охлаждательные устройства, занимающие малые площади. Другое преимущество этих градирен по сравнению с системами прямого забора воды из водоемов — примерно в 5 раз меньший расход воды при одинаковой тепловой нагрузке.

Принцип работы «мокрой» градирни состоит в следующем. Вода, циркулируя в градирне по замкнутому контуру, распыляется с помощью разбрызгивающих устройств по всей площади и охлаждается на атмосферном воздухе. Данная система водоохлаждения наиболее эффективна при высоких температурах атмосферного воздуха.

Альтернативой классической «мокрой» градирне может служить «сухая» градирня, полностью исключающая потери воды. Охлаждение воды в ней происходит атмосферным воздухом через теплообменную поверхность, в качестве которой используются как пластинчатая, так и трубная системы. Эффективность градирни данного типа тем выше, чем ниже температура окружающего воздуха. В жаркое время года такая система не всегда может обеспечить охлаждение из-за небольшого градиента температур между средами.

Соединив положительные свойства градирен обоих типов в одном корпусе, в ООО «Анод—Теплообменный центр» (г. Нижний Новгород) разрабо-

тали аппарат смешанного типа, так называемую гибридную градирню (рис. 1). В такой градирне в холодное время года снятие тепла осуществляется так же, как в «сухой» градирне. В летнее время, когда окружающий воздух не может охладить воду до нужных параметров, подключается дополнительная ветка: часть воды разбрызгивается в атмосферный воздух внутри градирни, тем самым понижая его температуру. Таким образом возможно охлаждение воды до нужной температуры.

Комбинированная градирня с теплообменной поверхностью змеевикового типа имеет ряд преимуществ перед градирнями, используемыми в настоящее время. Она состоит из теплообменных секций, на которые устанавливаются осевые вентиляторы, и опорной конструкции, которая обеспечивает подвод и увлажнение охлаждающего воздуха. Под теплообменными секциями организован свободный объем для распыления жидкости и сбора воды в поддон.

Подробно преимущества аппарата воздушного охлаждения (АВО) с змеевиковой поверхностью применительно к «тяжелым» нефтехимическим средам описаны ранее\*. При использовании данного аппарата в составе гибридных градирен не только сохраняется весь спектр уже перечисленных положительных решений, но и появляются новые.

Вертикальное расположение змеевиков, а также высокая тур-

\* Читров Е. В., Кантер В. З., Походяев С. Б. и др. — ХТТМ. — 2007. — №5. — С. 17–20.

булизация воздуха обеспечивают высокий уровень естественной циркуляции, при которой, по результатам расчетов и экспериментов, теплоотдача в 3–5 раз выше, чем в АВО, имеющих теплообменную поверхность с оребренными трубами.

Движение охлаждающего воздуха в межтрубном пространстве снизу вверх, противотоком к охлаждающей среде, обеспечивает ему максимальную температуру на выходе из теплообменных секций. Это позволяет организовать эффективную тягу в вытяжной шахте, которая достаточно компактно располагается над «сухой» градирней.

В нижней части градирни, между сборным бассейном и трубной системой, расположена зона для распыления воды и увлажнения воздуха. Влажность воздуха повышается в летнее время с 50–60 до 100%, что позволяет снизить его температуру на 7–10°. Влажный воздух более эффективно обеспечивает теплосъем. Трубная система препятствует уносу капель воды в атмосферу.

Анализ работы системы из оребренных труб, используемой в современных АВО, показывает, что капли воды, уносимые потоком воздуха вверх, «заливают» первые ряды оребренных труб. Попавшая на трубы вода при достаточно высоком поверхностном натяжении заполняет зазор между пластинами и ухудшает теплопередачу между средами.

Одно из преимуществ «сухой» и гибридной градирен по сравнению с «мокрой» — наличие замкнутого контура охлаждаемой жидкости, что позволяет использовать жидкости с более низкой температурой замерзания (тосол, раствор аммиака и др.) и повышать таким образом к.п.д. энергетических установок.

Вертикальное расположение змеевиков, эффективное устройство слива-удаления конденсата, а

также достаточно большое проходное сечение внутри труб позволяют использовать как «сухую», так и гибридную градирни в качестве конденсатора паровой турбины энергетической установки.

Рассмотрим несколько режимов работы (рис. 2) гибридной градирни, схематически представленной на рис. 1, в различное время года в зависимости от температуры окружающего воздуха.

**Температура воздуха минус 10 — минус 25°С (зима).** Пуск производят по секционному, увеличивая мощность путем увеличения теплообменной поверхности. При пуске электродвигатели отключены, жалюзи, расположенные в нижней части градирни, закрыты. Вертикальное расположение змеевиков способствует быстрой воздухоудалению при пуске и сливу воды при остановке.

**Температура наружного воздуха, не обеспечивающая охлаж-**

**дение естественной циркуляцией, минус 10 — плюс 10°С.** Для увеличения теплосъема открывают жалюзи, что повышает уровень естественной циркуляции. Далее подключают вентиляторы, электродвигатели которых оснащены частотным регулированием. Частота вращения и мощность охлаждения контролируются и регулируются датчиками температуры воды на выходе из АВО.

**Температура наружного воздуха более 10°С и высокие тепловые нагрузки на градирню (лето).** На входе потока воздуха в трубную систему начинается распыление воды. Часть воды испаряется, понижая температуру воздуха, часть скапливается в бассейне, расположенном под трубной системой. Вода из бассейна насосом повторно подается на устройство для распыления воды. При испарении часть воды уносится с воздухом, но эта часть незначи-

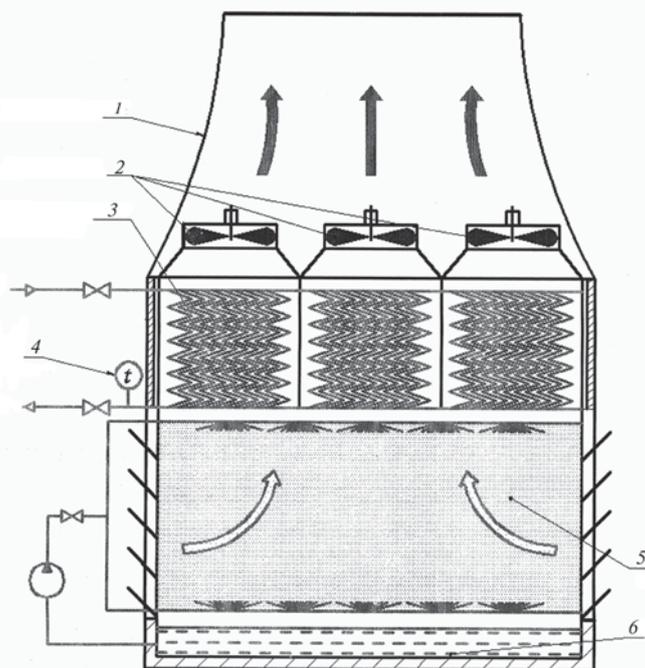
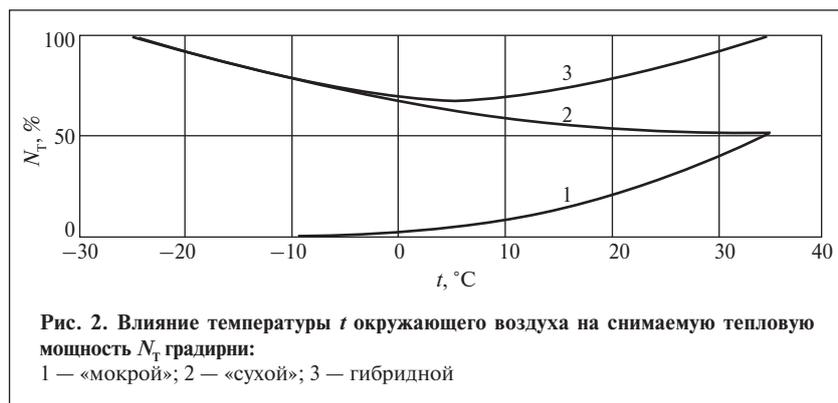


Рис. 1. Гибридная градирня:

1 — вытяжная шахта; 2 — вентиляторы; 3 — теплообменная система змеевикового типа; 4 — датчик температуры; 5 — объем для распыления жидкости; 6 — поддон



тельна и пополняется из внешнего источника.

Таким образом, применение «гибридных» градирен типа АВО благодаря сочетанию в них теплообменника с высоким уровнем естественной циркуляции, системы частотного регулирования электропривода и распылитель-

ных систем не только экологически целесообразно, но и экономически обоснованно.

Теплообменная поверхность, выполненная из отдельных секций, позволяет создавать мощный ряд гибридных градирен, набираемых из унифицированных «блоков», зани-

мающих минимальную площадь. Данное преимущество особенно существенно при реконструкции действующих предприятий, когда восстановление или строительство новых централизованных градирен нецелесообразно. Малая площадь размещения данных аппаратов позволяет максимально приближать их к необходимому участку технологического цикла.

Комплексные решения компоновки паровой турбины, гибридной градирни, котлоутилизаторов паровой турбины и конденсатора обеспечат создание компактной, высоконадежной, экономичной и соответствующей современным экологическим требованиям энергетической установки.

**Вниманию специалистов!**

**Б. П. Туманян**

### НАУЧНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Книга посвящена новейшему направлению в изучении нефти и нефтепродуктов – теории и практике нефтяных дисперсных систем. Обобщены собственные изыскания автора, результаты известных научных исследований, характеризующие сущность коллоидно-химических превращений нефтяных дисперсных систем на базе современных представлений и аналитических методов исследований, позволяющие понять особенности поведения нефтяных дисперсных систем в реальных условиях их существования, в частности в процессах добычи, транспорта, переработки, хранения и применения.

Рассматриваются фундаментальные основы теории нефтяных дисперсных систем на базе классических положений физической и коллоидной химии. Представленный материал является основой создания единых и общих принципов физико-химической механики нефтяных дисперсных систем.

Книга адресована широкому кругу читателей, специалистам в области нефтегазовых технологий.

**М.: Издательство «Техника», 2000. — 336 с.**

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

### ВИСБРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

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

Книга интересна инженерно-техническим работникам нефтеперерабатывающей отрасли.

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

## К 100-летию со дня рождения Константина Карловича Папок — основателя химмотологии

**Д**октор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР К. К. Папок (1908–1977) принадлежит к плеяде выдающихся ученых. Результаты его многолетних исследований в сочетании с большой организаторской работой позволили выделить и оформить в виде самостоятельного научно-прикладного направления обширную область знаний — теорию и практику рационального применения в технике топлив, масел, смазок и специальных жидкостей, названную им химмотологией.

К. К. Папок родился 31 октября 1908 г. в Ростове-на-Дону. В 1931 г. закончил Московский нефтяной институт им. И. М. Губкина и получил диплом горного инженера-технолога по переработке нефти. По распределению был направлен в Научно-исследовательский институт Гражданского воздушного флота (НИИ ГВФ), где проработал в общей сложности 15 лет инженером, а затем начальником отдела топлив и масел. Проявил себя как перспективный специалист и уже на четвертом году работы в институте был включен в состав группы работников Аэрофлота, направленной на полгода в США для изучения опыта применения и контроля качества горюче-смазочных материалов (ГСМ) в гражданской авиации.

Первые итоги научной деятельности он подвел в 1940 г. в кандидатской диссертации «Применение кастролей в авиационных двигателях».

В 1942 г. К. К. Папок был призван в армию, зачислен в кадры Военно-воздушных сил и

оставлен в НИИ ГВФ, где организовал работу по применению и контролю качества авиационных топлив и масел во фронтовых частях ГВФ и Авиации дальнего действия.

После окончания Великой Отечественной войны в связи с огромным и возрастающим значением моторных топлив и смазочных материалов для обороны страны был создан Научно-исследовательский институт горюче-смазочных материалов Красной Армии. К. К. Папок был назначен его первым начальником и руководил институтом в 1946–1973 гг. в качестве начальника и заместителя начальника института по научной работе. Уйдя в отставку, он продолжал свою работу в институте.

В 1940-х годах определяются два направления исследований, которыми К. К. Папок занимается практически все последующие годы: изучение образования отложений в двигателях и оценка эксплуатационных свойств моторных масел. Результаты выполненных работ легли в основу докторской диссертации «Термическая стабильность авиационных масел» (1946 г.).

В 1950–1960 гг. К. К. Папок обстоятельно изучил тонкослойное окисление масел на нагретой металлической поверхности, приводящее в конечном счете к образованию лаковых пленок. Установил влияние различных факторов на процесс лакообразования. Исследовал роль антиокислительных присадок. Он одним из первых в отечественной практике стал изучать воздействие нефтепродуктов (керосина,

дизельного топлива, масел) на организм человека и окружающую среду.

Под руководством К. К. Папок разработано более 20 различных установок, имитирующих условия работы топлив и масел в реальных условиях и позволяющих оценить многие эксплуатационные свойства в лабораторных условиях. Им проделана чрезвычайно важная работа по созданию и официальному утверждению комплексов методов квалификационной оценки качества нефтепродуктов, позволяющих охарактеризовать возможности использования топлив, масел, смазок и рабочих жидкостей, не прибегая к длительным эксплуатационным испытаниям. На этой основе по инициативе К. К. Папок была принята государственная система испытаний ГСМ и допуска их к применению в технике, которая эффективно работает с 1968 г. до наших дней.

В 1964 г. К. К. Папок ввел в техническую терминологию ставшее впоследствии энциклопедическим понятие химмотологии (журнал «Химия и технология топлив и масел», 1964, №6), сформулировал цели и задачи новой науки. Оформление химмотологии как науки стало возможным лишь благодаря настойчивости Константина Карловича и его беззаветной преданности своему делу.

Как талантливый ученый он не только формировал новые направления исследований, обобщал их результаты в серьезных монографиях и обстоятельных справочниках, но и был создателем целой серии увлекательных

книг по топливам и смазочным материалам. Всего им опубликовано более 30 монографий, справочников и брошюр (включая переиздания и переводы), около 250 статей и тезисов докладов. Более 10 книг вышло под его редакцией. Многие опубликованные труды, в том числе «Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям», выдержавший четыре издания, «Моторные топлива, масла и жидкости» и др., стали настольными книгами для нескольких поколений специалистов.

К. К. Папок придавал огромное значение изучению зарубежного опыта применения горюче-смазочных материалов в технике. Он являлся членом Национального комитета СССР по нефти, участвовал в Мировых нефтяных конгрессах в ФРГ (1963), Мексике (1967), СССР (1971), Японии (1975), в ФРГ и Мексике выступал с докладами на английском языке. На четырех конгрессах Международный организационный комитет включал его как известного, с большим мировым научным авторитетом ученого в состав руководителей заседаний симпозиумов.

Наряду с исследовательской К. К. Папок вел большую научно-общественную работу. Он являлся председателем научно-технической комиссии по химмотологии при ГКНТ, членом нескольких диссертационных советов, был одним из инициаторов создания в стране химмотологических исследовательских центров в разных отраслях промышленности, организовывал совещания и конференции по химмотологии, участвовал в написании сценариев учебных фильмов по применению топлив и масел. Значительны его заслуги в организации постоянно действующего семинара по химмотологии при МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского.

В журнале «Химия и технология топлив и масел», членом редколлегии которого К. К. Папок был более 20 лет, по его предложению с 1974 г. создан раздел «Химмотология», подготовлено несколько тематических выпусков журнала, посвященных проблемам химмотологии, опубликовано в соавторстве около 40 статей, в том числе 9 обзорно-постановочных.

Под руководством К. К. Папок защищено около 20 кандидатских

и докторских диссертаций. По его инициативе в ряде вузов страны организована подготовка специалистов по химмотологии.

К. К. Папок был богато одаренным от природы человеком. Он обладал множеством ярких способностей, был не только творцом нового направления науки, но и настоящим лидером, авторитетным руководителем большого коллектива специалистов. Многие его соратники и ученики, работающие в различных организациях по всей стране, продолжают начатое им дело, успешно развивая химмотологию и укрепляя заложенные ее основателем добрые традиции. Это является лучшей памятью о человеке большого сердца, отзывчивом и чутком руководителе и воспитателе, снискавшем еще при жизни любовь и уважение всех, кто работал или общался с ним.

За большие заслуги К. К. Папок был награжден орденами Ленина, Красного Знамени, Отечественной войны II степени, Красной Звезды (трижды) и многими медалями, в том числе «За боевые заслуги».

**В. В. Серeda**

*Внимание специалистов!*

В 25 Государственном НИИ химмотологии Минобороны России  
30 октября 2008 г. состоится

**II Всероссийская научно-практическая конференция,  
посвященная проблемам разработки, производства и применения  
горюче-смазочных материалов  
и технических средств нефтепродуктообеспечения.**

Конференция приурочена к 100-летию со дня рождения основателя химмотологии  
К. К. Папок (1908–1976).

Справки по тел. (499) 144-09-57.

## Развитие теории химмотологии

*Отмечая 100 лет со дня рождения К. К. Папок — основного инициатора выделения химмотологии в самостоятельную прикладную науку, представляется целесообразным проанализировать на страницах журнала, где была опубликована первая статья [1] о химмотологии, путь, который прошла эта наука за 40 с лишним лет.*

**В** настоящей статье основное внимание обращено на развитие и формирование собственной теории химмотологии и практически не затрагиваются достижения в эмпирической области химмотологических исследований.

Для описания различных этапов развития научного знания используют парадигму как совокупность убеждений, ценностей, методологических и других средств, объединяющих данное научное сообщество, формируя в нем особый «способ видения», или как образец, пример решения проблем и задач, используемых этим сообществом.

В процессе рождения и развития определенной отрасли знания различают два этапа: допарадигмальный (теория не создана) и парадигмальный (теория создана и признана научным сообществом). При этом научное познание происходит на эмпирическом и теоретическом уровнях, различающихся способами деятельности, а также характером и формами знания.

В основе эмпирического уровня лежит предметно-орудийная, научно-практическая деятельность, благодаря которой обеспечиваются накопление и первичное обобщение исходного познавательного материала, формируются фактуальное знание, эмпирические обобщения, непосредственно отражающие свойства и отношения явлений действительности в единстве су-

щественного и несущественного. В основе теоретического уровня — абстрактно-теоретическая деятельность по созданию идеальных моделей и построению различных систем знаний; в логически организованной форме теоретического знания отражаются существенные характеристики явлений, их закономерности.

Существуют науки, в которых разделение на теоретический и эмпирический уровни невозможно, они как бы принадлежат одному из уровней. Например, логико-математические дисциплины представлены на теоретическом уровне, а естественно-исторические науки — геология, палеонтология и многие подобные им существуют преимущественно на эмпирическом уровне, в функции их теории, как правило, выступают первичные эмпирические обобщения и гипотезы.

Химмотология как прикладная наука формировалась усилиями многих исследователей и практиков длительное время. Начальный период накопления первых эмпирических знаний очевидно следует отнести к появлению первых простейших механизмов для сжигания горючих веществ и к выработке с помощью смазочных материалов способов борьбы с трением и износом соприкасающихся поверхностей при их движении. В дальнейшем с появлением двигателей внутреннего сгорания произошло резкое ускорение изучения химмотологических процессов, обусловлен-

ное необходимостью подбора для рационального использования топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей (ГСМ) в двигателях и механизмах, в том числе процессов горения, изменения фазового состояния, теплоотвода, коррозии и др.

К началу 60-х годов XX столетия создались необходимые предпосылки для оформления отрасли знаний об использовании ГСМ в двигателях и других технических устройствах в самостоятельную прикладную техническую науку. Инициатором этого процесса и автором названия новой отрасли знания явился заслуженный деятель науки, доктор технических наук профессор К. К. Папок, в то время лидер научных исследований в этой области в нашей стране, имеющий большой научный авторитет и за рубежом.

К. К. Папок предложил науку, изучающую химико- и физико-моторные и эксплуатационные свойства топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей и разрабатывающую пути рационального использования их в технике, назвать химмотологией [1]. В дальнейшем [2] он же уточнил название и определил химмотологию как науку о свойствах, качестве и рациональном применении топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей, изучающую широкий круг вопросов, возникающих в четырехзвенной системе топливо — смазочные материалы — двигатели — эксплуатация, в

которой существует сложная взаимосвязь между ее элементами. К. К. Папок определил также важнейшие задачи химмотологии и выделил специфические для нее методы — квалификационные методы оценки эксплуатационных свойств ГСМ.

В 1980 г. в книге К. К. Папок [3] химмотология определяется как теория и практика рационального использования горючего и смазочных материалов в технике. Основной ее задачей является повышение эффективности использования топлив и масел. Химмотология изучает топлива и смазочные материалы во взаимосвязи с их производством, техникой, для которой они предназначены, и условиями эксплуатации.

В дальнейшем это определение получает развитие. Химмотология трактуется как наука об эксплуатационных свойствах, качестве и рациональном применении в технике топлив, масел, смазок и специальных жидкостей [4]. Выделяется главный предмет ее исследований — эксплуатационные свойства ГСМ, которые перечисляются более подробно. В качестве специфических методов оценки качества ГСМ указываются квалификационные, стендовые и эксплуатационные, а также классификационные для моторных масел.

В 2005 г. с учетом состоявшихся с 1964 г. публикаций было дано обобщенное, более полное определение химмотологии, ее предмета, методов и задач [5].

**ХИММОТОЛОГИЯ** (лат. *chimia, motog* — приводящий в движение и греч. *logos* — учение) — техническая прикладная наука о свойствах, качестве и рациональном применении топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей в технике. Она изучает физико-химические, эксплуатационные свойства и состав ГСМ, физико-химические процессы,

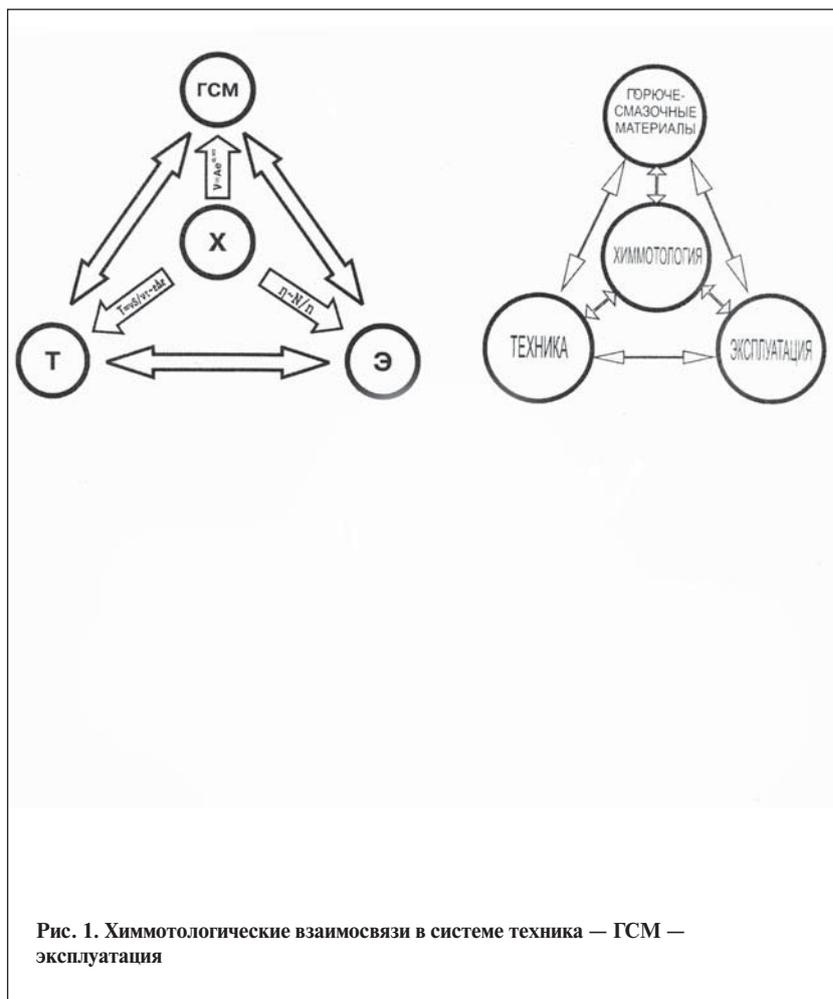


Рис. 1. Химмотологические взаимосвязи в системе техника — ГСМ — эксплуатация

протекающие в них при работе двигателей, энергетических установок, агрегатов и узлов машин и механизмов, а также в условиях хранения, перекачивания и транспортирования ГСМ; устанавливает зависимости между составом, качеством ГСМ и показателями надежности, эффективности и другими характеристиками работы техники. Термин употребляется самостоятельно либо в сочетании с названием ГСМ (топлив, масел и др.). Теоретические основы данной науки: химия, физика, теплотехника, машиноведение, экономика, экология и другие фундаментальные и прикладные науки.

Специфическими являются методы оценки эксплуатационных свойств ГСМ с помощью лабораторных установок, модели-

рующих поведение ГСМ в энергетических установках, узлах и агрегатах машин и механизмов.

Основными задачами химмотологии являются:

- обоснование оптимальных требований к качеству и составу ГСМ, обеспечивающих надежную, экономическую и экологически безопасную работу техники с учетом особенностей ее конструкции и условий эксплуатации;
- определение условий рационального и экономичного использования ГСМ;
- разработка новых высокоэффективных образцов ГСМ, обеспечивающих улучшение технических характеристик машин и механизмов;
- обоснование организационно-технических мер по сохра-

нению качества и снижению потерь ГСМ при хранении, перекачивании и транспортировании;

- унификация, взаимозаменяемость, оптимизация ассортимента ГСМ и обоснование норм их расхода при эксплуатации, ремонте, консервации и расконсервации техники;

- разработка методов оценки эксплуатационных свойств и контроля качества ГСМ;

- утилизация отработавших, неликвидных и некондиционных ГСМ.

В названных выше публикациях даны графические изображения взаимосвязей в системе техника — ГСМ — эксплуатация, которые со временем также претерпевали изменения. На **рис. 1** приведены в последовательности опубликования трихзвенная, две четырехзвенные и трехзвенная универсальная схемы. Эти схемы представляют взаимосвязи между элементами, входящими в сферу деятельности химмотологии.

Трихзвенная схема [1] дает принципиальный подход к графическому изображению на примере поршневого двигателя. Четырехзвенные схемы [1, 2] К. К. Папок имеют более общий характер и акцентируют внимание на раздельной роли топлива и смазочных материалов. Универсальная трихзвенная схема [4] А. А. Браткова имеет еще более общий характер, в ней объединены все ГСМ в отдельное самостоятельное звено.

Все эти схемы объективно отражают реально существующие химмотологические связи между звеньями замкнутой системы конструкция двигателей и механизмов — состав и качество ГСМ — эксплуатация техники. Различие этих схем состоит в степени обобщения понятий.

Наряду с указанными схемами, отображающими связи между звеньями химмотологической системы, в ряде последующих

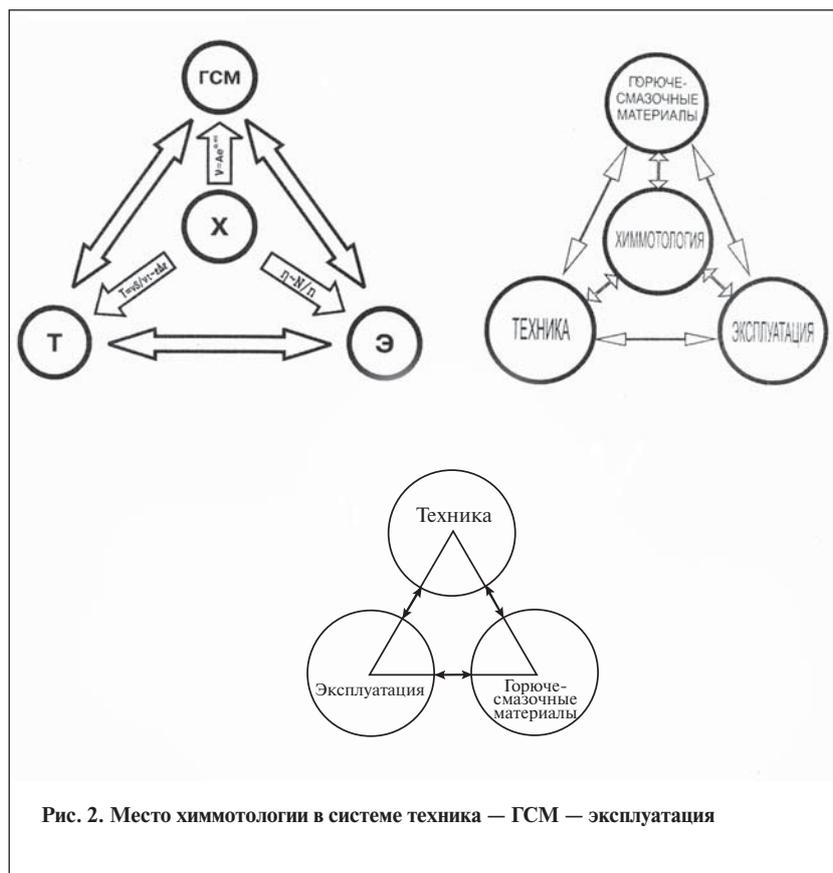


Рис. 2. Место химмотологии в системе техника — ГСМ — эксплуатация

изданий [6, 7] приведены схемы, в которых дополнительно обозначено место науки химмотологии во взаимосвязи с техникой, ГСМ и эксплуатацией, что, по мнению автора данной статьи, не в полной мере отражает представление роли и места химмотологии.

Обобщение опыта, накопленного химмотологами за более чем 40 лет, свидетельствует о том, что сферу деятельности химмотологии нельзя рассматривать изолированно от техники, ГСМ и эксплуатации. Так же как для химмотологии топлив или масел, есть веские основания для существования химмотологии двигателей или механизмов. Ряд исследователей опубликовал в свое время монографии, справочники и учебные пособия [8, 9], в которых надежность техники рассматривается как самостоятельная дисциплина в химмотологии. В нашей стране

в государственном масштабе узаконено составление химмотологических карт на весьма широкий ассортимент техники. Опубликованы убедительные обоснования, позволяющие рассматривать моторное масло как элемент конструкции двигателя [10]. Очевидно, аналогично можно рассматривать и химмотологические аспекты эксплуатации техники.

В связи с этим, по нашему мнению, место науки химмотологии в системе техника — ГСМ — эксплуатация должно находиться не между ее звеньями, а включать в себя часть этих звеньев триады (**рис. 2**).

В БСЭ понятие наука определено как сфера человеческой деятельности, функцией которой является выработка и теоретическая систематизация объективных знаний о действительности. Непосредственными целями науки являются описание, объяснение и

предсказание процессов и явлений действительности, составляющих предмет ее изучения на основе открытых ею законов, т. е. в широком смысле — теоретическое отражение действительности.

Для современной науки становится все более характерным переход от предметной ориентации к проблемной, когда новые отрасли знания возникают в связи с выдвижением определенной крупной теоретической или практической проблемы. Так возникло значительное количество стыковых наук, в том числе химмотология как проблемная наука на стыке химии, физики, машиноведения, теплотехники, экономики и других наук.

Структуру науки составляют научные дисциплины, которые условно разделяют на естественные, технические и общественные, различающиеся по своим предметам и методам.

Задачей фундаментальных наук является познание законов, управляющих поведением и взаимодействием базисных структур природы, общества и мышления. Эти законы и структуры изучаются в чистом виде, как таковые, безотносительно к их возможному исполнению. Непосредственная же цель прикладных наук — применение результатов фундаментальных наук для решения не только познавательных, но и специально-практических проблем.

На стыке прикладных наук и практики развивается особая область исследований, переводящих результаты прикладных наук в форму технических процессов, конструкций, промышленных материалов и т. п.

Эмпирический уровень исследования достигает своего потолка, завершаясь не созданием теории (как иногда ожидают), а лишь первоначальными обобщениями типа эмпирических гипотез и законов.

*Эмпирическая гипотеза* является вероятным знанием; носит описательный характер, т. е. содержит предположение о том, как ведет себя объект, но не объясняет почему; обобщает результаты непосредственного наблюдения и выдвигает предложение о характере эмпирических зависимостей; формируется средствами языка, содержащего термины наблюдения («чем сильнее трение, тем большее количество тепла выделяется», «металлы расширяются при нагревании» и др.).

*Эмпирический закон* — это наиболее развитая форма вероятностного эмпирического знания, с помощью индуктивных методов фиксирующего количественные и иные зависимости, полученные опытным путем, при сопоставлении фактов наблюдения и эксперимента.

Задача познания состоит не только в том, чтобы обнаружить эмпирические зависимости, но и в том, чтобы объяснить их основания и причины, для чего необходимо обращение к другим методам и формам научно-познавательной деятельности с целью построения идеального объекта и выдвижения объяснительной гипотезы. Это означает переход на другой — теоретический уровень исследования, который объективно необходим, поскольку теоретические знания невозможно вывести из опыта с помощью индуктивного обобщения. К теоретическому уровню относят все те формы познания, в которых в логической форме формируются законы и другие всеобщие и необходимые связи объективного мира, а также получаемые с помощью логических средств выводы и вытекающие из теоретических посылок следствия.

*Теоретический закон* — достоверное знание, которое формируется с помощью математических абстракций, а также в результа-

те теоретических рассуждений, главным образом как следствие мысленного эксперимента над идеализированным объектом.

Прикладные науки могут развиваться с преобладанием как теоретической, так и практической проблематики. Все технические науки являются прикладными.

Научные законы отражают необходимое, существенное, устойчиво повторяющееся отношение между явлениями. Они выражают связь между предметами, составными элементами предмета, между свойствами вещей, свойствами внутри вещи.

Законы могут быть действующими в ограниченной области и изучаемыми отдельными конкретными науками, более общими, изучаемыми рядом областей знания, и универсальными, которые исследуются философией. Одни законы выражают строгую количественную зависимость между явлениями и фиксируются в науке математическими формулами, другие — не поддаются математическому выражению.

Различают также законы динамические и статистические. Первые выражают необходимую причинную связь, при которой взаимоотношение между причиной и следствием однозначно. Вторые представляют собой диалектическое единство необходимых и случайных явлений. В этом случае из начального состояния системы ее последующее состояние следует неоднозначно, а с определенной вероятностью, характеризующей меру осуществимости того или иного случайного события.

С точки зрения указанных классических представлений теория любой науки по своему строению представляет внутренне дифференцированную, но целостную систему знаний, которую характеризует логическая зависимость одних элементов от других, выводимость содержания теории из

некоторой совокупности утверждений и понятий по определенным логико-методологическим принципам и правилам.

Центральную роль в формировании теории, как правило, играет лежащий в ее основе идеализированный объект — теоретическая модель существующих связей реальности, представленных с помощью определенных гипотетических допущений и идеализаций. Построение идеализированного объекта — необходимый этап создания любой теории, осуществляемый в специфических для разных областей знания формах. Многообразие форм идеализации соответствует и многообразию видов теории (описательные, математизированные, дедуктивные и др.).

Приведенный обзор энциклопедических классических представлений о науке, ее структуре, законах и методах познания действительности позволяет лучше оценить современное состояние развития химмотологии и ее теории.

Учитывая, что химмотология — прикладная техническая наука, очевидно, не следует ожидать открытия общих фундаментальных химмотологических законов. По каким же путям может развиваться ее теория? Научные законы химмотологии — это закономерности, по которым фундаментальные законы классических наук проявляются в предмете химмотологии, в зависимости эксплуатационных свойств ГСМ от их состава, во влиянии этих свойств на технику при ее эксплуатации.

Оценивая публикации последних лет, можно выделить, по крайней мере, три основных направления, по которым развивалась теоретическая составляющая химмотологии:

- исследование локальных механизмов действия компонентов и присадок различного функционального назначения в ГСМ;

- поиски более общих закономерностей в химмотологии на основе использования фундаментальных законов физики, химии и других наук;

- исследования идеализированных химмотологических процессов для прогнозирования поведения ГСМ в различных условиях применения в технике.

Исследования механизма действия присадок и изменения компонентов ГСМ в процессе эксплуатации наиболее распространенный вид работ теоретического направления. В этой области в той или иной мере проводило исследования подавляющее большинство химмотологов. Однако эти исследования, как правило, имеют частный характер и в большей степени относятся к использованию в химмотологии теории смежных или фундаментальных наук

Поиск общих теоретических закономерностей собственно химмотологии в ряде работ [4] проводил Г. С. Шимонаев, который на основе развития фундаментальной теории окисления углеводородов, предложенной Н. Н. Семеновым, обосновывал влияние свободных радикалов на эксплуатационные свойства ГСМ и считал возможным на этой основе найти количественные закономерности, позволяющие объяснять и прогнозировать многие химмотологические процессы и их конечные результаты, например поведение моторного масла в поршневом двигателе и др. К сожалению, эти работы в связи с кончиной Г. С. Шимонаева остались незавершенными.

Второе направление развития теории химмотологии характеризуют также работы В. Л. Лаши и Н. Н. Гришина с соавторами [10]. В них во главу угла поставлены поверхностные явления в ГСМ и рассматриваются топлива и смазочные материалы с позиции сложных коллоидных систем, что

позволяет, по мнению авторов, количественно с учетом термодинамики процессов описать их состояние в любой заданный момент времени. Это дает возможность формализовать смазочные материалы как элемент расчета по аналогии с обычными механическими системами и рассматривать ГСМ как элемент конструкции техники, а также свидетельствует об оправданности рассмотрения химмотологии двигателей как самостоятельной дисциплины.

Третье из упомянутых направлений наиболее активно развивается Ю. М. Пименовым с соавторами [11]. Ими предлагается представлять совокупность элементарных физических, химических, физико-химических процессов как идеализированный сложный химмотологический процесс.

В результатах химмотологического процесса отражается совместное проявление элементарных процессов. ГСМ рассматривается состоящим из одного «усредненного» углеводорода или из совокупности компонентов, взаимодействия которых аддитивны либо ими можно пренебречь. Предлагается использовать химмотологический процесс для характеристики сложного процесса изменения состояния ГСМ в условиях эксплуатации техники, при котором механизмы составляющих его физических, химических и физико-химических процессов не рассматриваются, а анализируется «брутто-эффект» — совокупный параметр превращений.

Рассмотрение химмотологического процесса как системы ведется относительно входа и выхода. Преобразования функциональных пространств входных переменных  $X$  и переменных состояния  $C$  (состава без детализации) ГСМ в пространство выходных переменных  $Y$  рассматриваются как математиче-

ская модель химмотологического процесса, записанная в форме функционального оператора:  $Y = \Phi(X, C)$ .

В явной форме функциональный оператор  $\Phi$  может быть представлен математическими уравнениями различной сложности и соотношениями эмпирического характера, дополненными необходимыми начальными и граничными условиями. Общим требованием к модели химмотологического процесса является возможность количественного переноса данных с модели на оригинал. При этом условие физической идентичности модели и оригинала не рассматривается как практически необходимое.

Таким образом можно проследить две основные тенденции в развитии теории химмотологии: исследование механизма действия различных химических, физических и физико-химических процессов в ГСМ при их работе в технике и исследование «брутто-эффекта» от суммарного без детализации воздействия указанных процессов на изменение эксплуатационного свойства ГСМ.

При этом выявляются теоретические количественные законо-

мерности типа состав — свойство и их изменение во времени или с изменением условий работы. Эти закономерности имеют разные степени обобщения, но все же являются частными и не носят общего для химмотологии в целом характера, что вполне оправданно для прикладной науки.

Очевидно, общих закономерностей химмотологии, учитывая специфику прикладной науки, в количественном выражении в виде законов ожидать не следует. В то же время на основе накопленных сведений можно в количественной форме сформулировать наиболее общий закон химмотологии: эксплуатационные свойства топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей определяются (обусловливаются) химическим составом составляющих их веществ, структурой и энергетическим состоянием молекул этих веществ. Интенсивность проявления этих свойств зависит от конструктивных особенностей двигателей (механизмов) и внешних условий, воздействующих на них.

Таким образом, к настоящему времени сформировано понятие химмотологии, определены пред-

мет и специфические методы исследования, цели и задачи ее как прикладной науки, место среди других наук, а также используемая фундаментальная теоретическая база. Ведутся научные обобщения накопленного большого материала экспериментальных исследований на эмпирическом и теоретическом уровнях.

Наука признана научным обществом в нашей стране и за рубежом. Все это позволяет, исходя из понятия парадигмы, считать, что химмотология в своем развитии находится на переходном этапе от допарадигмального к парадигмальному состоянию.

В заключение отметим, что интенсивность развития теории зависит от количества проводимых теоретических обобщений постоянно нарастающего эмпирического материала, получаемого в системе техника — ГСМ — эксплуатация. Надо полагать, что развитие техники и необходимость рационального использования энергоресурсов в нашей стране потребуют в ближайшее время развития и интенсификации исследований в области химмотологии, а значит, и в области ее теории.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папок К. К. Рациональное использование топлив и масел — важнейшее условие повышения долговечности двигателей. — ХТТМ. — 1964. — №6. — С. 1–5.
2. Папок К. К., Рагозин Н. А. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям (химмотологический словарь). Изд. 4-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1975. — 342 с.
3. Папок К. К. Химмотология топлив и смазочных масел / Под ред. А. Б. Виппера. — М.: Воениздат, 1980. — 192 с.
4. Теоретические основы химмотологии / Под ред. А. А. Браткова. — М.: Химия, 1985. — 320 с.
5. Химмотология. Словарь. Понятия, термины, определения. — М.: Знание, 2005. — 304 с.
6. Разработка, производство, применение горюче-смазочных материалов и технических средств нефтепродуктообеспечения. Тезисы докладов научно-технической конференции 25 ГосНИИ МО РФ. — М.: Издательский центр «Новый век», 1998. — 272 с.
7. Лаши В. Л., Гришин Н. Н., Меджибовский А. С. Развитие теоретических основ химмотологии смазочных материалов. — М.: Адванта Пресс, 2002. — 42 с.
8. Пискунов В. А., Зрелов В. Н. Влияние топлив на надежность реактивных двигателей и самолетов. Химмотологическая надежность. — М.: Машиностроение, 1975. — 270 с.
9. Химмотология в гражданской авиации: справочник / Пискунов В. А., Зрелов В. Н., Василенко В. Т. и др. — М.: Транспорт, 1983. — 248 с.
10. Гришин Н. Н., Ечин А. И., Лаши В. Л., Меджибовский А. С. Научно-технические основы химмотологии смазочных материалов. — М.: ООО «Универ Принт», 2006. — 43 с.
12. Пименов Ю. М., Середа В. В., Волгин С. Н. — Труды 25 ГосНИИ МО РФ, Вып. 53 / Под общ. ред. В. В. Середы. — М.: ГралияМ, 2006. — С. 35–46.

## **Алифатические спирты как компоненты топлив для двигателей внутреннего сгорания**

**В** мировом законодательстве в последние годы делается акцент на разработку и применение экологически чистых автомобильных топлив. Ужесточение экологических требований к автомобильным двигателям вынуждает автомобилестроительные компании всего мира искать все новые и новые технические решения, чтобы уложиться в утверждаемые нормы. Так как современные машины становятся все сложнее, а их выходная мощность увеличивается, то состав отработавших газов регламентируется более строго. При этом важной целью становится экономия горючего. Движущей же силой этого прогресса являются рынок и охрана окружающей среды.

Из многих идей наиболее реальной и эффективной мерой снижения токсичности отработавших газов стала разработка каталитических систем их нейтрализации. Оборудование автомобилей такими системами позволяет «обезвредить» до 90% токсичных веществ. Однако для эффективной работы каталитического нейтрализатора автомобиль должен быть оснащен принудительной системой впрыска топлива, так как обычный карбюратор не обеспечивает стабильного оптимального состава смеси [1]. Замена карбюраторов на инжекторную систему подачи и распределения топлива в бензиновых двигателях явилась безусловным достижением автомобилестроения: улучшился процесс сгорания топлива

и в результате этого увеличилась мощность машины при одновременном снижении расхода топлива и токсичности отработавших газов. Начало производства автомобилей с принудительным впрыском бензина относится к 1980 г. С 1990 г. инжекторами для впрыска топлива стали оснащать более 70% двигателей современных зарубежных автомобилей.

Принятие норм токсичности выбросов Евро-3 и Евро-4 потребовало дальнейшего совершенствования конструкций автомобильных двигателей. Среди прочих технических новаций следует отметить подогреваемый нейтрализатор и систему рециркуляции отработавших газов. Следующим шагом, начиная с 2000 г., стало обязательное применение бортовых систем диагностики бензиновых двигателей. Они способны контролировать эмиссию выбросов транспортного средства в течение всего срока его службы. Прогресс в области конструирования автомобильных двигателей постоянно выдвигает новые требования к качеству топлив. Во всем мире законы о защите окружающей среды предусматривают переход на экологически чистые автотранспортные средства, для эксплуатации которых необходимы соответствующие топлива [2].

Обеспечение экологических характеристик автомобиля и их сохранение в процессе эксплуатации напрямую зависят от применения высококачественных моторных топлив. Поэтому

изготовители автомобилей непосредственно обращаются к производителям топлив и принимают совместные программы, направленные на решение экологических проблем.

Обычно для получения стандартного бензина используют базовый бензин, состоящий из равных частей бензиновых фракций прямой перегонки и каталитического риформинга или крекинга, с добавлением того или другого высокооктанового компонента [3]. Антидетонационная эффективность последнего зависит от множества факторов. Способность базового бензина или углеводородной группы повышать детонационную стойкость при добавлении антидетонаторов называется приемистостью. Бензиновые фракции прямой перегонки обычно обладают наибольшей приемистостью, однако при добавлении в базовый бензин высокооктановых компонентов их приемистость уменьшается. В этой связи особое значение придается приемистости бензинов к разрабатываемым типам антидетонаторов. Из-за несоответствия этому требованию многие антидетонаторы не были приняты к использованию [4].

Как известно, вводимые в автомобильные бензины оксигенаты повышают их детонационную стойкость, так как с увеличением концентрации кислорода в топливе более полно сгорают углеводороды, снижается теплота сгорания топливовоздушной смеси, более быстро отводится тепло из камеры

сгорания и в результате снижается максимальная температура горения [5]. К оксигенатам относятся алифатические спирты  $C_1-C_4$  и диалкиловые эфиры, обладающие антидетонационными свойствами. Преимуществами использования оксигенатов являются повышение октанового числа бензина без увеличения содержания в нем ароматических углеводородов и снижение токсичности отработавших газов. Допускается содержание в бензине не более 2,7% мас. (по кислороду) оксигенатов [6], так как при большем их содержании недопустимо возрастает содержание токсичных альдегидов в продуктах сгорания.

Европейская нормаль EN 228:2000 устанавливает следующее максимально допустимое содержание оксигенатов, %: метанола — 3, этанола — 5, изопропанола, изобутанола — 10, *трет*-бутанола — 7, эфиров  $C_{5+}$  — 15, других моноспиртов и эфиров с температурой конца кипения не выше 210°C — 10. В России предполагается допустимое содержание этанола в бензине увеличить до 10% об.

В соответствии с одобренной Правительством РФ концепцией развития отечественного автомобилестроения автозаводы приступили в 2004 г. к выпуску автомобилей, отвечающих требованиям Евро-2 и Евро-3. Однако благодаря постоянным «исключениям из правил» предприятия продолжают производить в основном устаревшую продукцию (Евро-0), даже после вступления в силу новых экологических требований. Например, несмотря на высокие темпы роста парка российских легковых автомобилей: ежегодно он увеличивается на 0,9–1 млн. ед., 50% машин имеют «возраст» более 10 лет, 31% — 5–10 лет и 19% — до 5 лет. При этом доля легковых автомобилей, соответствующих по экологическим характеристикам Евро-0, составляет

90%, Евро-1 — 5%, Евро-2 — 4% и Евро-3 — только 1%.

Введение определенных Европейской Директивой новых требований к качеству топлив осуществлялось в два этапа: с 2000 и 2005 г. К основным показателям токсических свойств бензинов относятся концентрации свинца, ароматических углеводородов, в том числе бензола, олефиновых углеводородов, серы и испаряемость. Главное требование к качеству бензинов — отсутствие в их составе алкилсвинцовых антидетонаторов, так как каталитические системы нейтрализации отработавших газов, без которых невозможно выполнение экологических требований, несовместимы с этилированными бензинами. С 2000 г. в странах — членах ЕС бензины, содержащие свинец, не используют.

В России в 1997 г. введен в действие ГОСТ Р 51105–97, обеспечивший выработку автомобильных бензинов для двигателей, удовлетворяющих нормам Евро-2. Практически все нефтеперерабатывающие предприятия выпускают бензины в соответствии с требованиями этого стандарта. С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ Р 51866–2002, представляющий собой аутентичный перевод EN 228:1999 и соответствующий нормам Евро-3. Производство бензинов по этому ГОСТу налажено на Ново-Уфимском и Московском НПЗ, Сургутском ЗСК, в ОАО «Славнефть — Ярославнефтеоргсинтез». Планируется организация их производства на Рязанском, Новокуйбышевском и других НПЗ.

Безусловным достижением отечественной нефтепереработки стало полное прекращение с 2002 г. выпуска этилированных автомобильных бензинов. С 1 июля 2003 г. вступил в силу Федеральный закон «О запрете производства и оборота этили-

рованного автомобильного бензина в Российской Федерации». Производство и применение неэтилированных бензинов создают предпосылки для надежной эксплуатации автомобилей с системами каталитической нейтрализации отработавших газов.

Таким образом, в России создана необходимая нормативно-техническая и технологическая база, позволяющая выпускать товарные бензины, соответствующие современным европейским требованиям. Необходимо отметить, что производство автомобильных бензинов, удовлетворяющих нормам Евро-3 и Евро-4, предполагает существенное изменение технологии и сопряжено со значительными затратами [7], а их применение оправдано только на современных автомобилях соответствующего класса.

Однако низкооктановый автомобильный бензин А-76 (АИ-80), который не имеет аналогов в мире, продолжает составлять около 45% от общего объема производства бензинов. Он используется на морально устаревших транспортных средствах. Значительное снижение уровня токсичности выбросов может быть достигнуто при переводе этих средств на газовое топливо. Уже имеется опыт перевода на такое топливо карбюраторных двигателей. Основное преимущество газового топлива — экологичность. Выбросы оксида углерода и углеводородов автомобилем при работе на этом топливе ниже, чем при работе на бензине соответственно в 5 и 2 раза. Целесообразен перевод на газовое топливо и легковых карбюраторных автомобилей, оснащение которых нейтрализаторами отработавших газов невозможно.

Реальный экологический эффект может быть получен в результате широкого применения в составе автомобильных бензинов кислородсодержащих добавок. Машины, эксплуатируемые на

бензине, содержащем оксигенаты, выбрасывают значительно меньше токсичных продуктов. Благодаря более полному сгоранию топлив с кислородсодержащими добавками эмиссия оксида углерода снижается на 32,5%, углеводородов — на 14,5%. Наиболее перспективной октаноповышающей добавкой является этанол. Привлекательность его применения по сравнению с другими оксигенатами обусловлена высокой детонационной стойкостью, низкой токсичностью, возможностью производства из возобновляемых источников сырья, имеющимися в России свободными производственными мощностями. С 1 июля 2004 г. введен в действие ГОСТ Р 52204—2004 на этанольные моторные топлива — «Бензолы».

Основной недостаток бензино-спиртовых топлив — фазовая нестабильность из-за наличия в них небольших количеств воды и ограниченной вследствие этого взаимной растворимости компонентов. Введением в спиртовые топлива соответствующих модификаторов и стабилизаторов удастся преодолеть этот недостаток [8]. Наибольшее влияние на расслаиваемость спиртовых бензинов оказывает вода. Чтобы обеспечить стабильность бензинов со спиртами при производстве, хранении и применении, необходимо: предотвращать ее попадание; использовать стабилизирующие добавки, или, иначе говоря, соразработчики, гомогенизирующие систему бензин — вода — спирт; вводить спирт в бензин непосредственно перед заправкой автомобиля.

В качестве стабилизаторов бензино-спиртовых смесей предлагают использовать: алифатические спирты  $C_3$ — $C_{12}$  нормального и разветвленного строения, фенолы, алкилацетаты, простые и сложные эфиры и их металлоорганические производные, кетоны,

амины, поверхностно-активные вещества, а также гликоли и их эфиры, альдегиды, кетали, ацетали, алкилкарбонаты, карбоновые кислоты и смеси указанных соединений. Стабилизаторы препятствуют расслоению спиртосодержащего бензина при температурах минус 40 — минус 23°C. Хорошими и при этом дешевыми стабилизаторами являются силивушные масла, обеспечивающие гомогенность топлива при температурах выше —25°C.

Способность бензино-спиртовых смесей к расслаиванию зависит от состава бензина, содержания в нем спирта и воды. С увеличением содержания в бензине ароматических соединений и спирта температура его помутнения понижается. Однако содержание воды в системе — фактор, значительно более важный [8]. Поэтому бензин и спирт, находящиеся в трубопроводном терминале, для обеспечения их надлежащего смешивания необходимо тщательно исследовать.

Высокие антидетонационные качества определяют преимущественное использование спиртов в двигателях внутреннего сгорания с принудительным (искровым) зажиганием. Для перевода автомобилей на работу на чистых спиртах следует: увеличить вместимость топливного бака (в случае необходимости сохранения беззаправочного пробега) и степень сжатия двигателя до 12—14 с целью полного использования детонационной стойкости топлива, осуществить перерегулировку карбюратора на более высокие расходы топлива (в соответствии со стехиометрическим коэффициентом) и большую степень обеднения смеси.

Из-за низкого давления насыщенных паров и высокой теплоты испарения спиртов запуск карбюраторных двигателей при температурах ниже —10°C практически невозможен. Для улуч-

шения пусковых качеств в спирты добавляют 4—6% изопентана или 6—8% диметилового эфира. Эти добавки обеспечивают нормальный пуск двигателя при температуре окружающего воздуха от —20 до —25 °C. Для этой же цели спиртовые двигатели оборудуют специальными пусковыми подогревателями. При неустойчивой работе двигателя на повышенных нагрузках из-за плохого испарения спиртов топливную смесь необходимо дополнительно подогреть, например с помощью отработавших газов.

К преимуществам спиртов с энергетической точки зрения следует отнести высокий к.п.д. рабочего процесса и высокую детонационную стойкость [5]. К.п.д. спиртового двигателя выше, чем бензинового, во всем диапазоне составов рабочих смесей, благодаря этому удельный расход энергии на единицу мощности снижается.

При работе на спиртовых топливах содержание контролируемых вредных компонентов в отработавших газах автомобиля уменьшается [9]. Так, благодаря низким температурам их сгорания выделение оксидов азота на единицу расходуемой энергии и топлива значительно меньше, чем при работе на бензине. Одновременно вследствие улучшения полноты сгорания спиртовых смесей меньше выбросов оксида углерода и углеводородов. На порядок ниже и выбросы канцерогенных ароматических углеводородов.

К негативным явлениям использования спиртовых топлив следует отнести повышенные выбросы альдегидов и испарения углеводородных соединений. Содержание альдегидов растет с увеличением содержания спиртов в топливной смеси. При сгорании метанола характерны выбросы формальдегида, в то время как при сгорании этанола образуется

преимущественно ацетальдегид. Минимальные выбросы альдегидов соответствуют стехиометрическому составу топливной смеси и возрастают при ее обеднении или обогащении. В среднем выбросы альдегидов при работе двигателя на спиртах примерно в 2–4 раза выше, чем при работе на бензине. Их снижения добиваются добавлением к спиртам до 5% воды и к топливу до 0,8% анилина, а также подогревом воздуха на входе в двигатель.

Эксплуатационные свойства метанольного топлива, в первую очередь энергетические и пусковые показатели, улучшаются при дополнительном вводе высших спиртов и эфиров. Такие топлива получили название смесевых спиртовых топлив. Испытания одной из композиций смесевоего топлива в сравнении с чистым спиртом показали увеличение мощности двигателя на 4–7% и улучшение топливной экономичности на 10–15%, а в сравнении с бензином — снижение содержания оксидов азота в отработавших газах на 25–30%. Главным преимуществом топлив с нефтяными добавками является сопоставимость их моторных свойств со свойствами традиционных топлив.

Одними из наиболее серьезных проблем, затрудняющих применение добавок метанола, являются низкая стабильность бензино-метанольных смесей и их чувствительность к воде. Различия плотностей бензина и метанола, высокая растворимость последнего в воде приводят к тому, что попадание в смесь воды, даже в небольших количествах, вызывает ее немедленное расслоение и осаждение водно-метанольной фазы. Склонность к расслоению усиливается с понижением температуры, увеличением содержания воды и уменьшением содержания ароматических соединений в бензине. Например, при содержании в топливной смеси 0,2–1% об. воды температура расслаивания

Таблица 1

Бензино-метанольная смесь с содержанием метанола, % об.	Предельное содержание (% об.) воды в смеси при температуре, °С		
	0	10	18
5	0,054	0,063	0,072
10	0,75	0,12	0,16
15	0,11	0,18	0,24
20	0,13	0,23	0,32
25	0,16	0,29	0,41

Таблица 2

Спирт	Содержание (% об) в смеси спиртов, полученной на катализаторе	
	калийсодержащем	медьцинкхромовом
Метанол	44–48	98–99
Этанол	26–30	До 1,5
Изопропанол	14–16	Менее 0,6
Изобутанол	19–22	
Выше C <sub>4</sub>	Менее 1	—

повышается от –20 до +10°С, т. е. такая смесь для эксплуатации практически непригодна. В табл. 1 приведены значения предельного содержания воды в различных бензино-метанольных смесях.

Для стабилизации бензино-метанольных смесей используют присадки — пропанол, изопропанол, изобутанол и другие спирты. При содержании воды 600 млн<sup>-1</sup> помутнение обычной смеси М15 (15% об. метанола в бензине) начинается уже при –9°С, при –17°С смесь расслаивается, а при –20°С наступает практически полная дестабилизация. Добавка 1% изопропанола снижает температуру расслоения почти на 10°, а добавка 25% сохраняет стабильность смесей М15, даже при низком содержании ароматических соединений в бензине, практически до –40°С в широком диапазоне содержания воды.

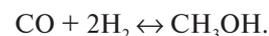
В связи с высокой стоимостью и ограниченностью производства стабилизаторов бензино-метанольных смесей для стабилизации предложено использовать смесь спиртов, главным образом изобутанола, пропанола и этанола [10]. Такая присадка может быть получена в едином технологическом цикле совмест-

ного производства метанола и высших спиртов. Метанол, даже в небольшом количестве, изменяет фракционный состав топлива. В результате в топливоподающих магистралях усиливается склонность к образованию паровых пробок, хотя при использовании чистого метанола это практически исключается из-за его высокой теплоты парообразования. Согласно расчетам, для смеси бензина с 10% метанола образование паровых пробок возможно при температурах окружающего воздуха на 8–11° ниже, чем для базового топлива. Корректировка фракционного состава базового топлива возможна путем снижения содержания в нем легких компонентов с учетом последующего добавления метанола.

На ряде производств налажено получение из природного газа синтез-газа по схеме:



Пропускание синтез-газа через медьцинкхромовый катализатор при давлении 300–320 МПа приводит к образованию метанола:



Разработана оригинальная технология получения смеси

спиртов  $C_1-C_{4+}$  путем замены катализатора в процессе синтеза метанола из синтез-газа. При замене медьцинкхромового катализатора на калийсодержащий получается смесь метанола, этанола, пропанола, изобутанола и других спиртов. Результаты синтеза приведены в **табл. 2**. Эту смесь можно использовать как высокооктановую экологически чистую добавку к бензину.

В присутствии смеси спиртов — метанола, этанола, про-

панола и бутанолов расслоения фаз в бензине не наблюдается. Такая смесь служит и как добавка к бензину, и как эмульгатор. Благодаря введению в автомобильные бензины алифатических спиртов существенно улучшаются их экологические свойства, сокращается содержание токсичных веществ в отработавших газах. Однако полностью решить данную проблему без установки нейтрализаторов отработавших газов нельзя. Это подтверждает

опыт перевода автомобильного транспорта Москвы на моторные топлива, отвечающие европейским требованиям Евро-2, без оборудования его каталитическими нейтрализаторами.

Таким образом, одним из обязательных условий обеспечения оптимальной и эффективной работы нейтрализаторов является улучшение экологических свойств автомобильных бензинов, в первую очередь путем использования спиртовых добавок.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Емельянов В. Е., Скворцов В. Н.* Моторные топлива: антидетонационные свойства и воспламеняемость. — М.: Техника, 2006. — 192 с.
2. *Данилов А. М.* Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. — М.: Химия, 1996. — 230 с.
3. *Капустин В. М.* — ХТТМ. — 2005. — №2. — С. 13–15.
4. *Данилов А. М.* Применение присадок в топливах. — М.: Мир, 2005. — 288 с.
5. *Карпов С. А.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2006. — №1. — С. 23–26.
6. *Онойченко С. Н.* Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. — М.: Техника, 2003. — 64 с.
7. *Карпов С. А.* — Экология и промышленность России. — 2006. — Январь. — С. 30–32.
8. *Рассказчикова Т. В., Карпов С. А., Капустин В. М.* — ХТТМ. — №4. — 2004. — С. 3–7.
9. *Митусова Т. Н., Калинина М. В., Довлатбегова О. В.* — В кн.: Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Новые топлива с присадками». — СПб.: Академия прикладных исследований, 2004. — С. 24–29.
10. *Коханов С. И.* Канд. дис. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2006.

### Вниманию специалистов!

**А. М. Данилов**

#### ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

**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.**

## Изменение свойств дизельных топлив при хранении в подземных резервуарах

**В** Сирийской Арабской Республике дизельные топлива хранят в северном, южном (морском) и среднем регионах в течение 2–5 лет. Их получают атмосферной перегонкой смеси сирийских нефтей, состоящей из 40% мас. тяжелой и 60% мас. легкой нефти. Выход дизельного топлива на такую смесь составляет до 35% мас.

Ниже приведены исходные показатели физико-химических свойств (в скобках — их гарантированные пределы) дизельного топлива, загруженного на хранение в подземный резервуар в южном регионе:

Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup> .....	832,1 (820–860)
Температура, °C	
воспламенения .....	70
застывания .....	–10
Фракционный состав, °C	
н.к. ....	174
5% .....	192
10% .....	200
50% .....	264
90% .....	350
Вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с .....	2,8 (2,5–4,5)
Анилиновая точка, °C .....	70 (65)
Содержание, % мас.	
углеродистого осадка .....	<0,10 (0,1)
твердых частиц .....	<0,01 (0,01)
кислот и щелочей .....	0 (0)
смола .....	0 (0,05)
асфальтенов ....	<0,03 (0,03)

В процессе хранения из разных по глубине слоев дизельного топлива периодически отбирают на анализ пробы. Это позволяет

следить за изменением качества топлива и разрабатывать рекомендации по продолжению хранения или по выгрузке при начале изменения его качества.

В табл. 1 приведены результаты анализа дизельного топлива, хранившегося в южном регионе один год (с сентября 2006 по ноябрь 2007 г.), в табл. 2 — пять лет (с 2002 по 2007 г.).

Из сравнения данных табл. 1 с исходными можно отметить, что свойства топлива при хранении в подземном резервуаре в течение 12 мес. почти не изменились. При хранении в течение 5 лет (см. табл. 2) все физико-химические характеристики топлива с увеличением длительности хранения возрастали от верхнего слоя к нижнему.

Значительно возросли температуры вспышки, начала и конца

кипения, вязкость. Цетановое число снизилось на 0,5 пункта, содержание АруВ повысилось на 0,6% мас.

Для физико-химических параметров  $\Pi$ , возрастающих по глубине  $l$  расположения слоя топлива в резервуаре, можно предположить функциональную связь вида

$$\frac{d\Pi}{dl} = k_1 f(l),$$

а для параметров, убывающих по глубине расположения слоя в резервуаре, — связь вида

$$-\frac{d\Pi}{dl} = k_2 f(l);$$

здесь  $k_1, k_2$  — константы.

В качестве примера рассмотрим две возрастающие функции — плотность  $\rho$  и содержание с АруВ по слоям.

Таблица 1

Показатели	Дизельное топливо в слое			
	верхнем	среднем	нижнем	на дне резервуара
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	826	826	826	825
Температура, °C				
вспышки (в закрытом тигле)	69	69	69	70
застывания	–19	–19	–19	–18
Фракционный состав, °C				
н.к.	160,6	163,3	163,8	157,4
50%	262,5	260,6	262,2	252,6
к.к.	350	348,3	347,2	347,2
Вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	2,5	2,5	2,3	2,5
Содержание, % мас.				
серы	0,56	0,56	0,56	0,60
смола	0,003	0,003	0,003	0,003
ароматических углеводородов (АруВ)	29,4	28,8	28,7	28,8
Цетановое число	53	53	53	52,4
Цетановый индекс	54,6	55	55,3	55,2

Таблица 2

Показатели	Дизельное топливо в слое		
	верхнем	среднем	нижнем
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	826	829	829,9
Температура, °C			
вспышки (в закрытом тигле)	68	69	70
застывания	-18	-18	-18
Фракционный состав, °C			
н.к.	167	170	175
50%	262,1	263,2	263,6
к.к.	358,5	358,9	359,8
Вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	2,62	2,65	2,68
Содержание, % мас.			
серы	0,24	0,26	0,31
смол	0,003	0,0032	0,0034
АрУВ	28,3	28,6	28,9
Цетановое число	53,9	53,8	53,4
Цетановый индекс	55,4	55,2	55,0

Для плотности функциональное уравнение будет иметь вид

$$\frac{d\rho}{dl} = k_1 l^{n_1}, \quad (1)$$

для содержания АрУВ:

$$\frac{dc}{dl} = k_2 l^{n_2}, \quad (2)$$

здесь  $n_1, n_2$  — показатели степени.

После интегрирования уравнений (1) и (2) получим

$$\rho - \rho_0 = \frac{k_1}{n_1 + 1} l^{n_1 + 1}, \quad (3)$$

$$c - c_0 = \frac{k_2}{n_2 + 1} l^{n_2 + 1}, \quad (4)$$

где  $\rho_0, c_0$  — исходные плотность топлива и содержание в нем АрУВ.

Прологарифмировав выражения (3) и (4), найдем:

$$\ln(\rho - \rho_0) = \ln \frac{k_1}{n_1 + 1} + (n_1 + 1) \ln l, \quad (5)$$

$$\ln(c - c_0) = \ln \frac{k_2}{n_2 + 1} + (n_2 + 1) \ln l. \quad (6)$$

Введем относительную глубину расположения слоев: сверху — 0,1; посередине — 0,5; внизу — 0,95. Подставляя данные табл. 2 в формулы (5) и (6), получим числовые значения констант для расчета параметров по глубине расположения слоев дизельного топлива в течение данного времени хранения в подземном резервуаре при данной температуре:

$$\ln(\rho - \rho_0) = -4,624 + 0,204 \ln l, \quad (7)$$

$$\ln(c - c_0) = -0,019 + 0,516 \ln l. \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) отражают математические модели, позволяющие оценивать распределение свойств дизельного топлива по глубине.

**Вниманию специалистов!**

## НЕФТИ И ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ РОССИИ

Том 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России

Том 2. Нефти Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока

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

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

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

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

Том 1. М.: Издательство «Техника», 2002. — 160 с.

И. М. Колесников, И. В. Зубер  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

## Кинетика риформинга бензиновой фракции при атмосферном давлении

**К**аталитический риформинг низкооктановых (45–58 по моторному методу — ММ) бензиновых фракций 85–180°C после их гидроочистки на оксидных алюмоникельмолибденовых (Al–Ni–Mo–O) катализаторах проводят под давлением водорода в присутствии катализаторов Pt, Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1–3]. Несмотря на широкое распространение этого процесса, развитие получают процессы безводородного риформинга в присутствии оксидных катализаторов разного химического состава [4, 5]. Последние проводят при повышенном давлении реакционной смеси [4, 5] или при атмосферном давлении [6, 7], не подвергая бензиновую фракцию очистке от соединений серы и влаги, так как эти соединения не отравляют оксидные катализаторы. Однако в отсутствие водорода на катализаторах быстро накапливается кокс, и они непрерывно в течение нескольких часов теряют активность. В связи с этим необходим поиск катализаторов, которые могли бы работать непрерывно, без регенерации, обеспечивая получение бензиновых фракций с октановым числом (ОЧ), равным 82–84 (по ММ).

Аппаратурное оформление установок безводородного риформинга с неподвижным слоем катализатора в реакторах предусматривает последовательное участие катализаторов в режимах риформинга бензиновой фракции и регенерации закоксованного катализатора в потоке воздуха

при повышенных температурах. Следовательно, катализаторы или их смеси должны выдерживать значительное число таких циклов и работать не менее трех-четырех лет.

Цель данной работы — подбор механической смеси твердых катализаторов оптимального состава и исследование в ее присутствии кинетики превращения низкооктановой бензиновой фракции.

Риформинг бензиновой фракции 85–180°C при атмосферном давлении проводили на Al–Co–Mo–O-катализаторе и цеолите ЦВК-Н. Физико-химические характеристики Al–Co–Mo–O-катализатора: химический состав; % мас.: MoO<sub>3</sub> — 12, CoO — 4, Na<sub>2</sub>O — 0,09, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,03, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 1,5,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — остальное; потери при прокаливании — 1,5% мас.; размер таблеток, мм: высота — 5, диаметр — 2,5; насыпная плотность — 647 кг/м<sup>3</sup>; удельная поверхность — 280 м<sup>2</sup>/г; объем пор — 0,55 см<sup>3</sup>/г; прочность таблетки на раздавливание — 16–18 Н/мм<sup>2</sup>. Как видно, этот катализатор содержит мало примесей — оксидов натрия и железа, имеет повышенные удельную поверхность и объем пор.

Физико-химические характеристики высококремнеземного цеолита ЦВК-Н: химический состав, % мас.:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 30, Na<sub>2</sub>O — 0,3, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,02, цеолит — 70; SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 30; потери при прокаливании — 2,5% мас.; насыпная плотность — 738 кг/м<sup>3</sup>; удельная поверхность — 440 м<sup>2</sup>/г; селектив-

ность — 71% мас.; цвет — белый; диаметр шарика — 3–6 мм.

Подвергаемая риформингу бензиновая фракция имела следующие физико-химические свойства:

Фракционный состав, °С

н.к. ....	85
10%.....	96
50%.....	152
90%.....	162
к.к. ....	180

Групповой углеводородный состав, % мас.

парафиновые C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> нормального

строения .....	18,11
изостроения .....	28,71
нафтеновые .....	33,03
ароматические.....	9,14
олефиновые.....	0,01
$\Sigma$ C <sub>10+</sub> .....	3,46
неиндентифици-	
рованные .....	7,54

Показатель

преломления $n_D^{20}$ .....	1,4150
Содержание серы, млн <sup>-1</sup> .....	0,5
Октановое число (по ММ).....	47,6

Эксперименты проводили на установке поточного типа при атмосферном давлении в течение 3 ч с отбором проб из риформата через каждый 1 ч. Газообразные углеводороды и риформат анализировали хроматографическим методом. Содержание кокса на катализаторе определяли по поглощению диоксида углерода аскаритом, пропитанным щелочью.

Кинетику процесса изучали на механической смеси катали-

Таблица 1

Продолжительность процесса, ч	Октановое число (по ММ) риформата	Мольная доля превращения бензиновой фракции	Выход кокса, % мас.
1	2	3	4
При $T = 633$ К и $w$ , ммоль/(см <sup>3</sup> ·ч)			
		3,49	
1	77,6	0,197	0,82
2	77,6	0,174	1,30
3	77	0,160	1,60
		7,25	
1	72,3	0,131	1,08
2	72	0,125	1,58
3	72	0,119	1,80
		10,48	
1	69,5	0,091	1,35
2	69,5	0,090	1,82
3	68	0,089	1,95
		14,26	
1	67	0,081	1,55
2	67	0,076	2,00
3	66,2	0,70	2,15
При $T = 663$ К и $w$ , ммоль/(см <sup>3</sup> ·ч)			
		3,49	
1	80,8	0,245	0,085
2	80,8	0,239	1,58
3	80,8	0,232	2,05
		7,25	
1	76,2	0,197	1,27
2	76	0,195	1,99
3	76	0,194	2,38
		10,48	
1	73,5	0,181	1,53
2	73,3	0,180	2,25
3	73,3	0,179	2,45
		14,26	
1	71,7	0,167	1,84
2	71,5	0,165	2,65
3	71,3	0,163	3,12
При $T = 693$ К и $w$ , ммоль/(см <sup>3</sup> ·ч)			
		3,49	
1	84	0,328	1,085
2	84	0,314	2,00
3	83,5	0,293	2,75
		7,25	
1	79,4	0,256	1,70
2	79,4	0,248	2,25
3	79,2	0,246	3,25
		10,48	
1	77,6	0,244	2,00
2	76,6	0,219	3,10
3	75,6	0,210	3,45
		17,47	
1	74,8	0,228	2,30
2	73,4	0,187	3,01
3	72,9	0,175	4,00

затов, содержащих 60% об. ЦВК-Н и 40% об. Al-Co-Mo-O-катализатора, при температурах  $T$  633, 663, 693, 723 К и разных скоростях  $w$  подачи бензиновой фракции в реактор. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

По этим данным можно сделать следующие выводы:

- исследуемая смесь катализаторов позволяет получать риформаты с ОЧ = 76–84 (по ММ), что соответствует ОЧ товарных бензинов 80 и 92–95 (по ИМ);

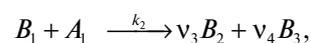
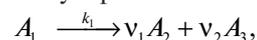
- ее активность незначительно снижается в течение 3 ч непрерывной работы;

- с повышением температуры и снижением скорости подачи бензиновой фракции в реактор октановое число риформата повышается вследствие увеличения доли превращения ее в ароматические углеводороды по реакциям дегидрирования нафтеновых углеводородов и дегидроциклизации  $n$ - и изопарафиновых углеводородов.

Полученные при изменении скорости подачи бензиновой фракции в реактор и температуры процесса зависимости можно использовать для создания кинетической модели атмосферного каталитического риформинга в стационарных условиях.

Для вывода уравнения кинетики риформинга в стационарных условиях можно принять, что в течение первого часа работы активность механической смеси катализаторов практически не изменяется.

Кинетическую схему процесса представим как два параллельных процесса, протекающих по моно- и бимолекулярной схемам:



где  $A_1$  — гидрогенизат;  $B_1$  — водород;  $A_2, A_3, B_2, B_3$  — продукты риформинга;  $k_1, k_2$  — константы скорости реакций соответствен-

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
При $T = 723$ К и $w$ , ммоль/(см <sup>3</sup> ·ч)			
7,25			
1	83	0,313	2,89
2	83	0,310	3,99
3	83	0,309	4,45
17,47			
1	78,7	0,278	3,35
2	78,6	0,258	4,28
3	77,3	0,257	4,80
21,39			
1	75,5	0,260	3,50
2	75	0,243	4,80
3	74,8	0,241	5,78
28,16			
1	74,1	0,247	4,15
2	73,4	0,205	5,82
3	73,4	0,205	7,00

Таблица 2

T, К	Кинетическая константа, ммоль/(см <sup>3</sup> ·ч)		Энергия активации, Дж/моль		Предэкспоненциальный множитель, ммоль/(см <sup>3</sup> ·ч)	
	$k_1$	$k_2$	$E_1$	$E_2$	$k_{01}$	$k_{02}$
633	0,108	0,101				
663	0,112	0,115				
693	0,120	0,130	8036	15 916	0,48379	2,0631
723	0,127	0,146				

но первого и второго порядка;  $v_1-v_2$  — стехиометрические коэффициенты.

Для этой схемы получено следующее уравнение кинетики [8]:

$$\frac{1}{n_A^\circ} = \frac{\varphi}{k_1} + \frac{1}{k_2} \ln(1-\varphi), \quad (1)$$

где  $n_A^\circ$  — мольная скорость подачи гидрогенизата в реактор, моль/(см<sup>3</sup>·ч);  $\varphi$  — степень конверсии гидрогенизата.

Численные значения констант скорости, рассчитанные по уравнению (1), приведены в табл. 2.

Уравнение (1) можно представить в виде математической модели:

$$\frac{1}{n_A^\circ} = \frac{\varphi}{4,8379 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{8036}{RT}}} + \frac{(1-\varphi)}{20,631 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{15916}{RT}}}.$$

Значения энтальпии, отражающие связь молекул углеводородов в активированном комплексе, равны:

$$\begin{aligned} \Delta H_1^* &= E_1 - RT = 8036 - \\ &- 8,314 \cdot 723 = 2025 \text{ Дж/моль,} \\ \Delta H_2^* &= E_2 - RT = 15916 - \\ &- 8,314 \cdot 723 = 9905 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Значения энтропии активации для двух параллельных процессов —  $\Delta S_1^*$  и  $\Delta S_2^*$  равны соответственно:  $-247,4$  и  $-311,9$  Дж/(моль·К).

Энергии Гиббса  $\Delta G_1^*$  и  $\Delta G_2^*$  для активированных комплексов, определенные по главному уравнению термодинамики:

$$\Delta G_T^* = \Delta H_T^* - T\Delta S_T^*$$

равны соответственно 180 895 и 230 408 Дж/моль.

Положительные значения изменения энергии Гиббса свидетельствуют о том, что процесс риформинга бензиновой фракции протекает несамопроизвольно и требует в данных условиях значительных затрат энергии.

Проведенные исследования подтверждают возможность производства в установленных условиях риформатов с ОЧ = 76–84 (по ММ). Полученное в явной форме кинетическое уравнение позволяет рассчитывать производительность установки риформинга при заданных температуре процесса и конверсии бензиновой фракции. Возможно также решение других производственных задач.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулимов А. Д. Каталитический риформинг бензинов. — М.: Химия, 1973. — 152 с.
2. Справочник нефтехимика / Под ред. С. К. Огородникова. — Л.: Химия, 1978, т. 2. — 592 с.
3. Маслянский Г. Н., Шапиро Р. Н. Каталитический риформинг бензинов. — Л.: Химия, 1985. — 225 с.
4. Боресков Г. К., Гриценко А. И., Степанов В. Г. и др. — Газовая промышленность. — 1985. — №1. — С. 43–46.
5. Агабалия Л. Г., Хаджиев С. Н., Роговская Н. К. и др. — ХТМ. — 1988. — № 5. — С. 6–7.
6. Могалес М. А., Колесников С. И., Колесников И. М. — Там же. — 2006. — № 2. — С. 40–44.
7. Овчаров С. Н., Колесников И. М. Риформинг индивидуальных углеводородов и бензинов с водородом и без водорода. — М.: Нефть и газ, 2006. — 424 с.
8. Рагда Аззави. Канд. дис. — М.: МИНГ им. Губкина, 1991.

А. И. Нестеренко, Ю. С. Берлизов

ООО «ПроектСтройПром»,  
Украинский государственный химико-технологический университет (г. Днепропетровск)

# Об использовании явления кавитации для крекинга углеводородов

*Доказано, что в начале стадии исчезновения кавитации объемная доля каверн не должна превышать порогового значения: ~10%. При нарушении этого условия большая часть энергии тратится на взаимодействие каверн, а не на создание аномально высоких значений давления и температуры в окрестностях точек схлопывания каверн.*

*Показано, что для интенсификации крекинга необходимо добиваться максимально высокой плотности каверн в кавитируемой среде нефтепродукта.*

**В** работе [1] показана принципиальная возможность использования явления кавитации для крекинга углеводородов нефти исходя из предположения о том, что доля кавитационных пузырьков (в дальнейшем каверн) составляет 10% от общего объема нефтепродукта. Цель данной работы — количественная проверка корректности этого предположения.

Гидродинамическую кавитацию в потоке жидкости в соответствии с представлениями [2] можно разделить на три стадии.

**I. Зарождение пузырьков.** В реальной жидкости всегда высока концентрация зародышей пузырьков до- и околокритического радиусов. Эти зародыши при статическом давлении жидкости ниже давления ее насыщенных паров при данной температуре возникают, растут (иногда до критических размеров) и исчезают, не превращаясь в каверны (мерцают).

**II. Развитая кавитация.** При понижении статического давления жидкости относительно давления ее насыщенных паров зародыши пузырьков развиваются в каверны (сферические пузырьки сверхкритического радиуса). Последние непрерывно растут до тех пор, пока статическое давление жидкости не сравняется с давлением ее насыщенных паров при данной температуре.

**III. Исчезновение кавитации.** При повышении статического давления жидкости (любым способом) относительно давления ее насыщенных паров практически мгновенно происходит конденсация этих паров на стенках каверны, вследствие чего она очень быстро (~0,5 мс) схлопывается. В процессе схлопывания давление жидкости вблизи поверхности каверны становится очень большим, несмотря на то, что на самой поверхности каверны оно всегда равно давлению насыщенных паров [2]. Уменьшающаяся каверна увлекает в направлении центра схлопывания близлежащие слои жидкости.

Кинетическая энергия жидкости (особенно в окрестности схлопывающейся каверны) резко возрастает. В момент схлопывания каверны она практически мгновенно превращается в другие виды энергии, чем и объясняется возникновение в окрестности точки схлопывания экстремально высоких значений давления (200–400 МПа) и температуры ( $10^4$  К). Генерация этих условий в окрестностях точек схлопывания каверн и является принципиальной основой процесса интенсификации крекинга углеводородов нефти.

Резюмируя изложенное, отметим, что источником энергии, выделяющейся при схлопывании каверн, является кинетическая

энергия жидкости, окружающей эти каверны.

В работе [2] решена сферично-симметричная задача о схлопывании сферической каверны в бесконечно большом объеме однородной несжимаемой жидкости. При постановке задачи считали, что на бесконечно большом удалении от центра каверны скоростью жидкости можно пренебречь. Это условие выполнимо, если каверны расположены достаточно далеко друг от друга и взаимодействием между соседними кавернами можно пренебречь. Если же схлопывающиеся каверны расположены близко друг к другу, то вовлекающиеся в движение слои жидкости взаимодействуют между собой и, как следствие, энергия, выделяющаяся при схлопывании каверн, значительно уменьшается.

Проведем количественный анализ влияния взаимного расположения каверн на энергию, выделяемую при их схлопывании. Жидкость, содержащую каверны, в начале III стадии кавитации будем моделировать системой координационных сфер (**рис. 1**). Координационной будем называть сферу радиусом  $r_{\infty}$  (**рис. 2**), потоком жидкости через которую можно пренебречь, содержащую в начальный момент времени концентрированную ей каверну радиусом  $R_0$ . Для решения задачи рассмотрим

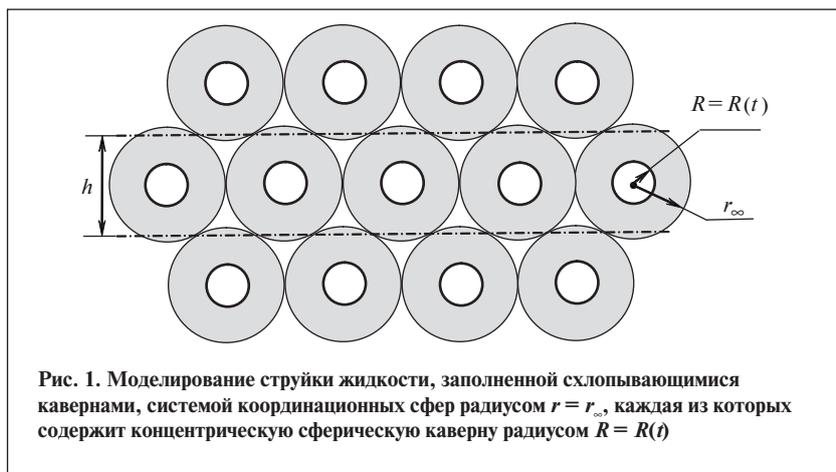


Рис. 1. Моделирование струйки жидкости, заполненной схлопывающимися кавернами, системой координационных сфер радиусом  $r = r_\infty$ , каждая из которых содержит концентрическую сферическую каверну радиусом  $R = R(t)$

область, лежащую между текущим радиусом  $R = R(t)$  каверны и радиусом  $r_\infty$  координационной сферы, т. е. в интервале  $R \leq r \leq r_\infty$ .

Запишем уравнение непрерывности для двух сферических сечений: поверхности схлопывающейся каверны радиусом  $R$  и некоторой сферы текущим радиусом  $r$ :

$$u4\pi r^2 = U4\pi R^2,$$

откуда

$$u = UR^2/r^2, \quad (1)$$

где  $u$  — радиальная скорость потока жидкости через сферическую поверхность текущим радиусом  $r$ ;  $U$  — радиальная скорость перемещения поверхности каверны радиусом  $R = R(t)$ .

Из уравнения (1) видно, что при  $r \rightarrow \infty$  скорость  $u \rightarrow 0$ , что соответствует условиям моделирования.

Определим с учетом уравнения (1) кинетическую энергию  $E_k$  жидкости, окружающей схлопывающуюся каверну:

$$E_k = \int_R^\infty 4\pi r^2 u^2 dr = 2\pi U^2 R^3,$$

где  $\rho$  — плотность жидкости.

В первом приближении [2] давление на стенке каверны предполагается равным нулю, поэтому никакой работы не совершается. В то же время работа  $A$ , совершаемая всей жидкостью, содержащейся в координационной сфере, равна:

$$A = p_\infty \Delta V = \frac{4}{3}\pi p_\infty (R_0^3 - R), \quad (2)$$

где  $p_\infty$  — статическое давление жидкости при  $r = \infty$ ;  $\Delta V$  — изменение объема каверны.

Эта работа пойдет на увеличение кинетической энергии  $E_k$ , которая трансформируется в другие виды энергии (тепловую, упругого сжатия, свечения...) при схлопывании каверны.

Так как в момент схлопывания радиус  $R$  каверны можно считать (в первом приближении) равным нулю, энергия  $E$ , выделяемая при схлопывании каверны, начальный радиус которой равен  $R_0$ , согласно уравнению (2), будет:

$$E = \frac{4}{3}\pi p_\infty R_0^3.$$

Кроме того, считается [2], что  $E_k = E$ .

Эти выводы справедливы, если радиус координационной сферы бесконечен.

Статическое давление  $p_\infty$  на поверхности сферы равно стати-

ческому давлению в жидкости. Статическое давление  $p$  внутри каверны меньше давления  $p_s$  насыщенных паров:  $p \leq p_s$ , что и приводит к схлопыванию каверны.

Из условия неразрывности жидкости вытекает зависимость, выполняющаяся в процессе схлопывания каверны радиусом  $R_0$  за время схлопывания  $\tau$  ( $\tau \ll 1$ ):

$$\frac{4\pi R_0^3}{3\tau} = 4\pi r_\infty^2 u_\infty, \quad (3)$$

где  $u_\infty$  — скорость жидкости, пересекающей координационную сферу (т. е. скорость в точке с координатой  $r = r_\infty$ ).

Пусть радиус  $r_\infty$  координационной сферы в  $n$  раз больше начального радиуса  $R_0$  каверны:

$$r_\infty = nR_0, \quad (4)$$

а скорость  $u_\infty$ , выраженная в радиусах  $R_0$ , имеет вид:

$$u_\infty = mR_0/\tau, \quad (5)$$

где  $m = r_\infty/R_0$ .

Подставив выражения (4) и (5) в выражение (3), после сокращений и решения относительно  $m$  получим:

$$m = 1/3n^2. \quad (6)$$

График функции (6) приведен на рис. 3.

При условии, что поток жидкости через координационную сферу практически отсутствует (в идеальном случае равен нулю), должно выполняться условие:

$$m \ll 1.$$

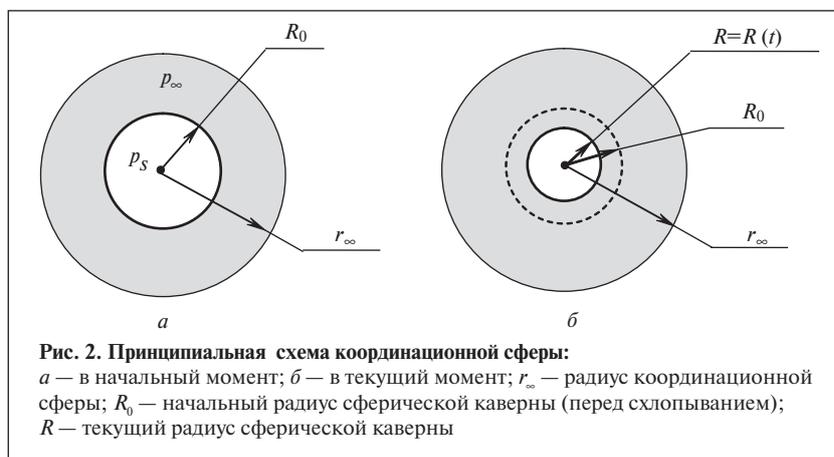


Рис. 2. Принципиальная схема координационной сферы:

$a$  — в начальный момент;  $b$  — в текущий момент;  $r_\infty$  — радиус координационной сферы;  $R_0$  — начальный радиус сферической каверны (перед схлопыванием);  $R$  — текущий радиус сферической каверны

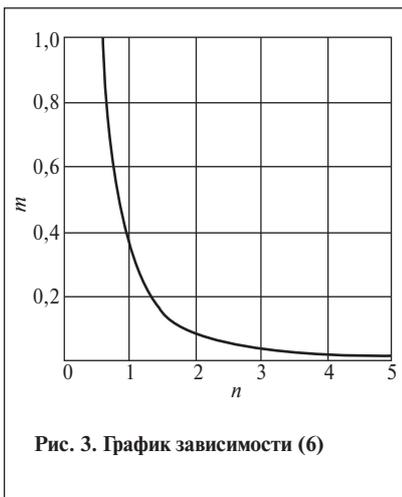


Рис. 3. График зависимости (6)

Как видно из рис. 3, это условие удовлетворительно начинает выполняться при  $n > 2$ .

Объемная доля  $v$  каверн (перед их схлопыванием в начале III стадии кавитации) с учетом выражения (4) составляет:

$$v = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3}{\frac{4}{3}\pi r_\infty^3} = \left(\frac{R_0}{r_\infty}\right)^3 = \left(\frac{R_0}{nR_0}\right)^3 = \frac{1}{n^3},$$

откуда следует, что для  $n = 2$   $v = (1/2)^3 \cdot 100 = 12,5\%$ .

При значениях  $n < 2$  значение  $m$  быстро возрастает и, следовательно, грубо нарушается условие отсутствия потока жидкости через координационную сферу. Это означает, что на взаимодействие между схлопывающимися кавернами будет расходоваться все больше энергии, а в окрестностях точек схлопывания каверн будет выделяться все меньше энергии.

Вывод, что  $v = 12,5\%$ , будет более корректным, если учесть объем жидкости, заполняющей (как это и есть на самом деле) пространство между плотноупакованными координационными сферами. Как видно из рис. 4, слой жидкости, моделируемый системой плотноупакованных координационных сфер, можно представить в виде правильных прямых шестиугольных призм. Причем толщина

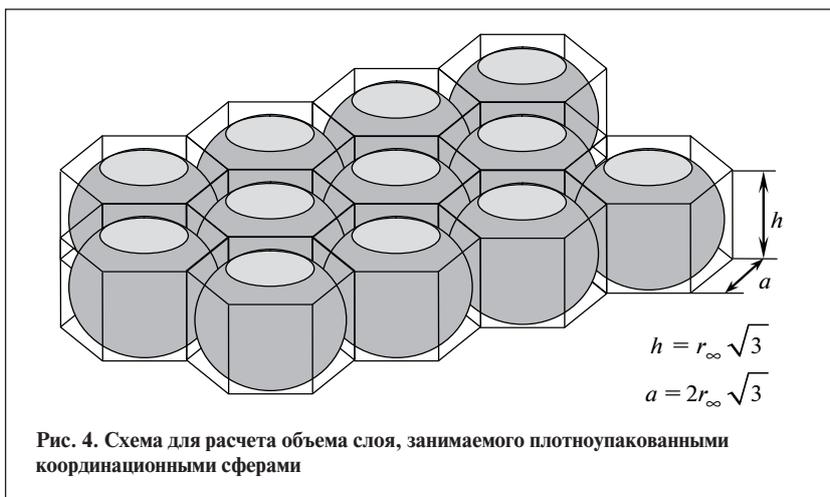


Рис. 4. Схема для расчета объема слоя, занимаемого плотноупакованными координационными сферами

слоя (высота  $h$  призм) равна расстоянию между соседними плоскостями симметрии (пунктир на рис. 1 — следы этих плоскостей). Следовательно,  $h = r_\infty \sqrt{3}$ .

Если число координационных сфер равно  $N$ , то объем  $V_{\text{сл}}$  слоя жидкости равен:

$$V_{\text{сл}} = NSh = N \cdot 2r_\infty^2 \sqrt{3} \cdot r_\infty \sqrt{3} = 6Nr_\infty^3 \quad (7)$$

где  $S$  — площадь основания призм.

Этот слой жидкости объемом  $V_{\text{сл}}$  содержит  $N$  каверн. Отсюда можно определить объемную долю каверн в начале III стадии кавитации. С учетом выражений (4) и (7) находим:

$$v = \frac{NV_{k_0}}{V_{\text{сл}}} = \frac{N \frac{4}{3}\pi R_0^3}{6Nr_\infty^3} = \frac{0,7}{n^3}, \quad (8)$$

где  $V_{k_0}$  — объем каверны в начале III стадии кавитации.

В соответствии с проведенным анализом параметр  $n$  должен удовлетворять условию:  $n \geq 2$ . Тогда окончательно объемная доля каверн (перед схлопыванием), согласно выражению (8), составит:

$$v_{\text{max}} = \frac{0,7}{2^3} \cdot 100 = 8,75\%,$$

где  $v_{\text{max}}$  — пороговое значение объемной доли каверн в начале III стадии кавитации.

Резюмируя изложенное, можно отметить следующее.

1. В начале III стадии кавитации объемная доля каверн не должна превышать порогового значения:  $\sim 10\%$ . При увеличении объемной доли все большая часть энергии будет тратиться на взаимодействие каверн, а не на создание аномально высоких значений давления и температуры в окрестностях точек схлопывания каверн.

2. Согласно решению, полученному для идеального случая [2], энергия, выделяемая при схлопывании каверн, не зависит от их плотности, что не соответствует действительности, если абсолютные размеры каверн велики. Это объясняется тем, что сферическая симметрия (являющаяся главным допущением, принятым в [2] при постановке задачи) будет выполняться только при весьма малых абсолютных размерах каверн.

3. С учетом микроскопического масштаба процесса крекинга углеводородов нефти абсолютные размеры областей с аномально высокими значениями давления и температуры должны быть весьма малы. Поэтому кроме выполнения условия, сформулированного в п. 1, необходимо добиваться максимально высокой плотности каверн в жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеренко А. И., Берлизов Ю. С. — ХТТМ. — 2007. — № 6. — С. 41–42.  
2. Кнепп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. Кавитация. Пер с англ. — М.: Мир, 1974. — 688 с.

Е. В. Бойков, П. А. Вахрушин, М. В. Вишнецкая  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

# Окислительное обессеривание углеводородного сырья

*Найдены оптимальные условия окислительного обессеривания углеводородного сырья в присутствии гетерогенных катализаторов на основе оксидов переходных металлов. Показано влияние на активность каталитических систем соотношения в них оксидов.*

**Н**аиболее распространенным методом удаления серы из нефтепродуктов является гидроочистка, но этот процесс осложнен дороговизной водорода, необходимостью регенерации катализатора из-за его закоксовывания, а также необходимостью утилизации токсичного побочного продукта — сероводорода. Выходом из сложившейся ситуации является разработка альтернативных экономически эффективных и экологически безопасных способов очистки углеводородного сырья от серы.

Самым старым из методов является сернокислотная очистка. Окисление проводят с небольшим количеством серной кислоты (90–93%-ной) при нормальной температуре. Возможно также окисление 30%-ным водным раствором пероксида водорода в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Однако этот метод не нашел реализации в связи с образованием в большом количестве смол и кислых остатков [1].

Целесообразнее окисление сульфидов проводить в среде растворителей. Процесс идет в тройном комплексе сульфид–окислитель–растворитель. В этом комплексе окислитель (пероксид водорода) сильно поляризован растворителем и сульфидом. В результате образования связи кислород — сера в окислителе разрывается связь —O—O—. При этом

образуется катион  $\text{OH}^+$ , который с переносом заряда присоединяется к сере сульфида. Образовавшаяся частица  $[\text{R}'\text{RS}^+\text{OH}]\text{X}^-$  в устойчивом состоянии существует только в среде растворителя. Недостатки этого метода: высокая концентрация растворителя и трудность выделения его из реакционной массы [2].

Наиболее технологически разработан метод окисления гидропероксидами в присутствии катализаторов, обеспечивающих высокую селективность и скорость процесса. Он отличается простотой получения и выделения сульфоксидов.

Окисление сульфидов гидропероксидами проводят в присутствии соединений переходных металлов. Предпочтительно применение молибденовых, ванадиевых, хромовых и титановых катализаторов. По каталитической активности эти металлы можно расположить в ряд:  $\text{Mo} > \text{V} > \text{Ti} > \text{Cr}$ . Комплексный молибденовый катализатор обеспечивает высокую скорость и селективность процесса получения сульфоксидов и сульфонов, а также степень очистки дизельного топлива от соединений серы до 50% мас. [3, 4]. Недостаток этого метода — сложность утилизации получаемых сульфоксидов и сульфонов.

Наиболее приемлем метод очистки прямым окислением на гетерогенных катализаторах серосодержащих углеводородов кислородом воздуха до триок-

сида серы. Следует отметить, что последний активно взаимодействует с водой, образуя серную кислоту, и не представляет угрозы окружающей среде. Этому методу посвящено наше исследование.

Подбор параметров каталитических систем, обладающих высокой селективностью, для процессов гетерогенного окисления углеводородов — одна из важнейших задач нефтехимии. Решение ее невозможно без всестороннего изучения химизма этих процессов.

Поскольку самым трудноокисляющимся серосодержащим углеводородом является тиофен, для исследования в качестве модельной смеси была взята смесь этого углеводорода с бензолом.

Литературные данные в области гетерогенного катализа тиофена на твердых катализаторах в присутствии кислорода подтвердили возможность его глубокого деструктивного окисления. Так как тиофен обладает пониженной донорной способностью, процесс непосредственного взаимодействия кислорода и серы затруднен, но все-таки возможен. В результате образуется сульфоксид или сульфон. При этом нарушается ароматическое сопряжение и образуются очень реакционноспособные диеновые соединения, которые либо легко полимеризуются, либо подвергаются глубокому деструктивному окислению [5–7].

Глубокое окисление может происходить и в результате разрыва ароматического сопряжения при начальном акте хемосорбции. Менее вероятно прямое присоединение атомов кислорода к двойным связям тиофенового кольца, поскольку в ароматических системах этот процесс очень затруднен, хотя и возможен в определенных условиях.

Наиболее интересна по каталитическому окислению тиофенов работа [5]. В ней в присутствии некоторых твердых катализаторов проведено окисление кислородом воздуха тиофена, 3-метилтиофена и 3,4-диметилтиофена в соответствующие малеиновые или тиомалеиновые ангидриды. Последние, вероятно, являются промежуточным продуктом окисления тиофена до малеинового ангидрида. Поэтому предполагается внедрение атома кислорода взамен атома серы. Постулирован механизм, согласно которому происходит замещение атома водорода в  $\alpha$ -положении в молекуле адсорбированного тиофена с передачей электрона катализатору. Вторичное окисление поверхностных катионов обеспечивается газообразным кислородом [8].

Исходя из всестороннего изучения литературы по гетерогенному и гомогенному окислению углеводородов был сделан вывод о неспособности триплетного молекулярного кислорода напрямую окислять тиофены и в связи с этим о необходимости его активации для участия в окислительных процессах. В случае радикально-цепной реакции кислород активируется на поверхности гетерогенных катализаторов. Кроме того, эти катализаторы легко образуют с органическими реагентами координационные поверхностные соединения, что облегчает про-

текание реакций взаимодействия с кислородом.

Исследуемые нами активные гетерогенные катализаторы окисления на основе оксидов переходных металлов обладают способностью к координационному взаимодействию с реагентами, к активированию молекулярного кислорода и к окислению  $SO_2$  до  $SO_3$ . Именно эта способность и обуславливает каталитическую активность данных систем в реакции окислительного обесщивания.

Каталитические исследования проводили на лабораторной установке с реактором (рабочий объем 3 см<sup>3</sup>) проточного типа со стационарным слоем катализатора при температуре 200–350°C, атмосферном давлении и объемной скорости подачи смеси 0,7–0,9 ч<sup>-1</sup>. Массивные оксиды металлов (0,25 г) помещали в реактор в смеси с измельченным кварцем (1,5 г). Смесь бензола (97,8% мас.) и тиофена (2,2% мас.) подавали в реактор в смеси с воздухом со скоростью 100–120 мл/мин (в нормальных условиях).

Анализ жидких продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Cambridge GC95M» (детектор — пламенно-ионизационный) с капиллярной колонкой (длина 50 м, нанесенная фаза — FFAP) в программируемом режиме нагревания. Газы анализировали на хроматографе «Кристаллюкс-4000M» с набивной колонкой (длина 3 м, активированный уголь) в программируемом режи-

ме нагревания. Содержание малеинового ангидрида определяли титрованием водного раствора продуктов реакции 0,1 М NaOH. Триоксид серы определяли гравиметрическим методом.

Каталитическое окисление смеси кислородом воздуха на оксидах переходных металлов в различном мольном соотношении проходило с образованием бензохинона, малеинового ангидрида (МА),  $SO_3$ , CO,  $CO_2$  и  $H_2O$ . Поскольку бензохинон образовывался только в следовых количествах, в дальнейшем его вклад в продукты окисления не учитывали.

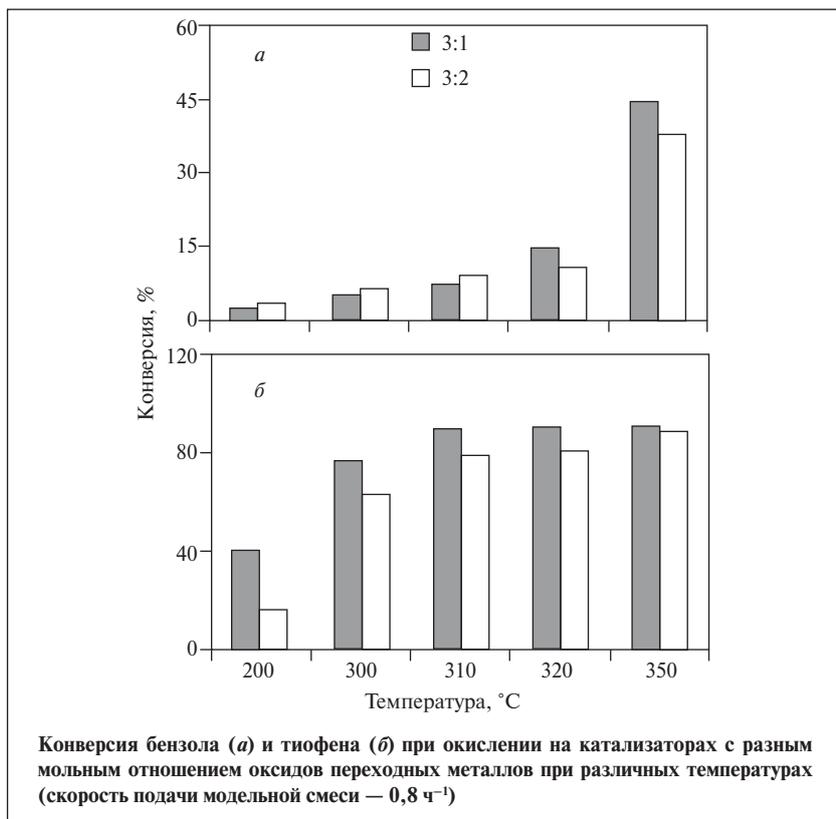
Так как при неизменных условиях эксперимента падения активности и селективности катализаторов во времени не наблюдалось, регенерацию их не проводили.

Продукты окислительного превращения смеси на образце катализатора с отношением оксидов 3:1 (мол.) при разных температурах приведены в **таблице**. Как видно, с повышением температуры конверсия бензола увеличивается, а количество остаточного тиофена уменьшается. Увеличиваются выходы малеинового ангидрида, оксидов углерода и серы.

Тиофен при окислении на этом катализаторе превращается практически полностью. Его конверсия с изменением отношения оксидов в катализаторе до 3:2 (мол.) снижается. В холостом опыте (без катализатора) при данных условиях она практически не наблюдается.

Температура окисления, °С	Выход основных продуктов окисления, % мас.				
	бензола	тиофена	МА	$CO_x$	$SO_3$
300	94,64	0,72	1,58	2,54	0,05
310	92,89	0	2,44	4,2	0,34
320	80,85	0	4,97	13,83	0,34

Примечание. Окисление проводили на массивном катализаторе с отношением оксидов переходных металлов 3:1 (мол.) при объемной скорости подачи модельной смеси 0,8 ч<sup>-1</sup>.



Исследование влияния температуры на активность катализаторов с мольным отношением

оксидов металлов 3:1 и 3:2 при окислении модельной смеси показало, что с повышением

температуры конверсия как бензола, так и тиофена увеличивается (см. рисунок). Из полученных данных следует, что оптимальной температурой окисления тиофена на катализаторе с отношением оксидов 3:1 (мол.) является 310°С. Именно при этой температуре его конверсия достигает 100%.

На основании экспериментальных данных были сделаны следующие выводы:

- гетерогенные массивные катализаторы на основе оксидов переходных металлов способны окислять тиофен (2,2% мас.) в смеси с бензолом с получением триоксида серы;
- в найденных оптимальных условиях окислительного обессеривания конверсия тиофена достигает 100%, а конверсия бензола минимальна (7,3% мас.);
- на активность каталитических систем влияет соотношение в них оксидов переходных металлов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Большаков Г. Ф.* Сераорганические соединения нефти. — Новосибирск: Наука, 1986. — 243 с.
2. *Харлампиди Х. Э.* — Соровский образовательный журнал. — 2000. — Т. 6. — №7. — С. 42–46.
3. *Гольдфарб Я. Л., Кирмалова М. Л.* — Доклады АН СССР. — 1953. — Т. 91. — С. 539.
4. Пат. 2291859 (РФ).
5. *Джоуль Дж., Смит Г.* Основы химии гетероциклических соединений. Пер. с англ. / Под ред. В. Г. Яшунского. — М.: Мир, 1975. — 400 с.
6. *Кендли Д., Тейлор К., Томпсон Д.* Реакции координационных соединений переходных металлов. Пер. с англ. / Под ред. А. Н. Ермакова. — М.: Мир, 1970. — 392 с.
7. *Skold C. N., Schlsinder R. H.* — Tetrahedron Lett. — 1970. — № 10. — P. 791–794.
8. *Машкина А. В.* Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. — Новосибирск: Наука, 1977. — 338 с.

**Вниманию специалистов!**

**О. Н. Цветков**

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

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

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

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

# Продукты взаимодействия нефтяных остатков с диизоцианатами

*Взаимодействием продуктов конденсации смолисто-асфальтеновых веществ с формальдегидом — формалитов и диизоцианатов получены полиуретановые производные нефтяных асфальтитов, которые могут быть использованы как клеевые материалы. В отличие от промышленных полиуретановых клеев они обеспечивают более прочное соединение металлических поверхностей (Ст3), более устойчивы к действию знакопеременных температур от +60 до -60°C, а также к действию  $\gamma$ -облучения дозой до  $3,7 \cdot 10^6$  Гр.*

**Р**анее [1–3] исследована реакционная способность нефтяных остатков (концентратов смолисто-асфальтеновых веществ) в различных химических реакциях. В результате получены многие практически важные продукты. Все эти продукты сохраняют положительные свойства нефтяных остатков, в частности высокую реакционную способность. Кроме того, они обладают высокой радиационной и термической устойчивостью. Их производство благодаря низким затратам на сырье экономически выгодно.

Реакционная способность смолисто-асфальтеновых концентратов (асфальтитов) обусловлена в основном следующими факторами:

- пространственно доступными положениями ароматических колец;
- проявлением скрытой реакционной способности под действием облучений, вследствие чего смолисто-асфальтеновые вещества становятся макромолекулярными инициаторами;
- наличием функциональных групп.

Функциональных групп в молекулах нефтяных остатков мало. Но, используя реакционноспособные положения в них ароматического кольца, их можно ввести в достаточном количестве.

Предыдущими исследованиями [1–3] установлено, что гидроксильные группы можно ввести, воздействуя на асфальтиты  $\gamma$ -излучением и альдегидами. При облучении дозой  $1 \cdot 10^6$  Гр в дистиллированной воде их обменная емкость по фенольно-гидроксильным группам возрастает от 0,27 до 1,90 мг-экв/г. Но для получения достаточного количества спирто-гидроксильных групп необходимо обеспечить взаимодействие асфальтитов с альдегидами.

Значительный экспериментальный материал накоплен по взаимодействию нефтяных остатков различного группового состава с фурфуролом [1–3]. На основе продуктов взаимодействия — сополиконденсатов получены несколько рядов катионитов, анионитов, амфолитов в зерненном, гранулированном и формованном видах, а также рекуперационные и осветляющие углеродные адсорбенты, молекулярные сита, сорбенты для выделения и концентрирования благородных металлов из многокомпонентных растворов и др.

В данной статье рассмотрено взаимодействие нефтяных асфальтитов с формальдегидом для получения гидроксильных производных. Исследуемые асфальтиты имели следующие физико-химические характеристики: плотность при 20°C —

1138 кг/м<sup>3</sup>; коксуемость — 35,4%; температура размягчения (по КиШ) — 78°C; содержание, %: масел — 23,5, смол — 21,5, асфальтенов — 55.

Установлено, что асфальтит и формальдегид без растворителя не взаимодействуют. Использовать можно растворители двух видов: неактивные по отношению к формальдегиду, но растворяющие асфальтиты — CS<sub>2</sub> и CCl<sub>4</sub>; активные — бензол, ксилолы и толуол. При использовании неактивных растворителей продукты получают комковатыми и неоднородными. При использовании ароматических углеводородов это исключается, поскольку асфальтиты ассоциированы с ними и сами вступают в конденсацию с формальдегидом, образуя молекулярную цепь со звеньями различной длины. При этом механическая прочность получающегося продукта взаимодействия увеличивается.

В дальнейшем для исследований был использован толуол.

Кинетику реакции контролировали по убыли формальдегида (рис. 1). Экспериментальные данные показали существенную зависимость скорости реакции от температуры. На первой стадии реакции, когда концентрация исходных веществ существенно не успевает измениться, графическим методом по линейной

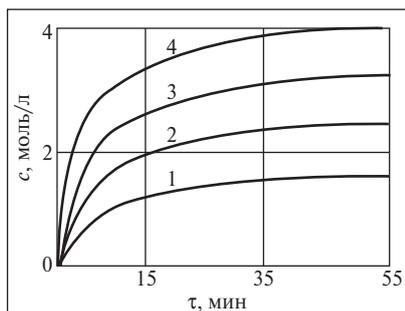


Рис. 1. Зависимость концентрации с формальдегида от длительности  $\tau$  конденсации с асфальтитом: 1, 2, 3, 4 — при температуре соответственно 70, 80, 90 и 100°C

зависимости (рис. 2) нашли, что порядок реакции равен двум. По константе  $K$  скорости реакции, которая при температуре 70, 80, 90 и 100 °C равна соответственно 0,79; 1,05; 1,85 и 5,3 л/(моль·мин), определили, согласно уравнению Аррениуса (рис. 3), эффективную энергию активации. Она равна 63,95 кДж/моль.

В результате взаимодействия в растворе толуола асфальтита и формалина в соотношении 1:5 при температуре 80–85°C в течение 55 мин получен продукт, содержащий 6% мас. спирто-гидроксильных (метилольных) групп (рис. 4).

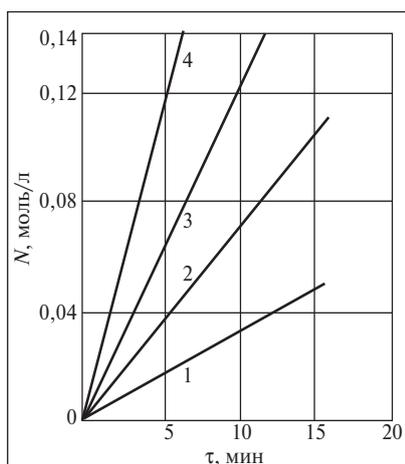
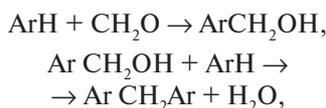


Рис. 2. Кинетические зависимости степени  $N$  превращения асфальтита на начальной стадии сополиконденсации: 1, 2, 3, 4 — при температуре соответственно 70, 80, 90 и 100°C

Как известно, в реакциях с альдегидами, в частности с формальдегидом, первоначально образуются спирто-гидроксильные (метилольные) группы, которые в дальнейшем вступают в реакции с ароматическим кольцом или друг с другом:



где Ar — ароматические фрагменты нефтяного остатка.

Кроме того, происходит частичное образование диметиленоксигрупп, т. е. формалей:



Образованию формалей способствуют увеличение температуры, продолжительности реакции и кислотности среды.

Контроль за кинетикой реакции в данном случае осуществляли методом Варлея (по реакции спирто-гидроксильных групп с уксусным ангидридом в присутствии пиридина). Как видно из рис. 4, первоначальные акты реакции завершаются практически за 50 мин, что соответствует вступлению в реакцию максимального количества спиртовых (метилольных) групп. После достижения экстремума метилольные группы вступают во вторичные реакции с образованием диметиленоксигрупп по вышеприведенной схеме. Повышение кислотности среды и температуры реакции приводит к уменьшению количества спиртовых (метилольных) групп в продуктах взаимодействия, называемых формалитами.

Кроме формалина в качестве исходного продукта может быть использован параформ. Реакция с параформом, даже в растворителе, идет с малой скоростью. Поэтому ее нужно проводить, вводя в раствор нефтяного остатка по трубке газообразный формальдегид, получаемый деполимеризацией

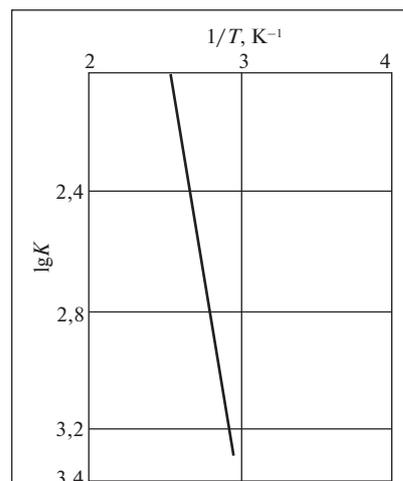
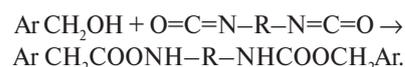


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости  $\lg K$  образования формалита от обратной температуры  $1/T$

(нагреванием) параформа, что затрудняет эксперимент и удорожает процесс. В связи с этим далее реакцию с параформом не изучали.

Перед проведением экспериментов 100 мас. ч. раствора формалита с 4,5% спиртовых групп в толуоле смешивали с 15 мас. ч. гексаметилендиизоцианата и выдерживали 0,5–0,6 ч. При этом происходили следующие реакции:



Полученную реакционную смесь наносили на нагретые до 80°C металлические (из стали

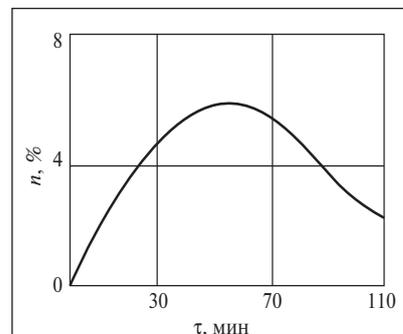


Рис. 4. Кинетика образования метилольных групп ( $n$  — их количество) в формалите

Продукт взаимодействия формалита с диизоцианатом	Режим отверждения		Длительность выдержки		Предел прочности при сдвиге, МПа
	температура, °С	время, ч	при 20°С, ч	при -60 и +60°С, циклы	
Образец					
1	80	1	24	—	7,1–7,2
2	80	1	120	—	7,8–7,9
3	180	1	24	—	7,3–7,4
4	80	1	—	5	6,7–7,1
Образец 1 после облучения дозой, 10 <sup>6</sup> Гр					
2,7	80	1	24	—	8,1–8,3
3,5	80	1	24	—	7,6–7,9
3,7	80	1	24	—	7,0–7,4

Ст3) пластинки. Последние соединяли внахлестку и зажимали в струбцинах. Максимальные адгезионные свойства определяли, изменяя температуру отверждения и время выдержки при 20°С (см. таблицу). С увеличением температуры отверждения до 180°С прочность клеевого шва снижается. Очевидно, при 180°С начинается деструкция в самом материале, вследствие чего когезионная прочность клея становится ниже его адгезионной прочности.

Увеличение времени выдержки при 20°С приводит к улучшению адгезионных свойств.

Для проверки устойчивости клеевого соединения к действию переменных температур образцы выдерживали 20 мин при -60°С, затем быстро помещали в термостат и выдерживали там 20 мин при +60°С. Цикл повторяли 5 раз. Адгезионная прочность образца 4 до испытания составляла 7,2–7,3 МПа. После испытания при знакопеременных температурах

она снизилась до 6,7–7,1 МПа, т. е. мало изменилась.

Полученный клей характеризуется гораздо большим интервалом рабочих температур, чем аналогичный полиуретановый клей ПУ-2, прочность которого начинает резко снижаться уже при 75°С. Для полиуретанового клея ВК-5 наблюдается аналогичная картина [4].

Для определения радиационной стойкости струбцину с образцом клея облучали на установке МРХ-γ-20 с источником излучения <sup>60</sup>Со активностью 20 000 г-экв радия. Мощность дозы по ферросульфатному дозиметру составляла 0,72 кГр/ч. Как видно из таблицы, при достаточно большой дозе облучения прочность образца увеличивается. Формалиты из асфальтитов и формальдегида как сырье для получения полиуретановых клеев ранее не были известны.

Таким образом, взаимодействием асфальтитов с диизоцианатом получены новые продукты, которые можно использовать в качестве радиационноустойчивых клеевых материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю. В. Нефть и нефтепродукты. — СПб.: ИК «Синтез», 2003. — 902 с.
2. Поконова Ю. В., Спейт Дж. Использование нефтяных остатков. — СПб.: ИК «Синтез», 1992. — 291 с.
3. Поконова Ю. В. Нефтяные остатки. — СПб: Рикон, 2008. — 220 с.
4. Кардашев Д. А. Синтетические клеи. — М.: Химия, 1968. — 325 с.

**Вниманию специалистов!**

**С. Н. Онойченко**

### ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

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

## Определение углеводородного состава нефтей

**З**нание фракционного и химического составов нефти необходимо для решения проблемы ее наиболее рациональной переработки. Если определение фракционного состава не вызывает затруднений, то определение химического состава требует продолжительного времени и использования дорогостоящих и часто труднодоступных приборов физико-химического анализа. В связи с этим актуальной задачей является разработка экспресс-метода исследования химического состава нефтей с применением доступной аналитической аппаратуры.

Ранее [1] сделана попытка оценить групповой состав нефтей по их ИК-спектрам. Для расчета использовали оптические плотности полос поглощения, характерных как для углеродных цепей, так и для деформационных колебаний С—Н-связей в различных углеводородных структурах. Этот метод, проверенный на искусственной смеси углеводородов различных рядов, моделирующей нефтяную фракцию, показал хорошую сходимость.

Для расчета необходимы спектры, на которых полосы, характеризующие колебания углеродных скелетов молекул, были бы достаточно интенсивными. Однако на таких спектрах полосы, характеризующие деформационные колебания С—Н-связей, зашкаливают, вследствие чего при автоматическом вычислении оптических плотностей этих полос возможны погрешности. В данной работе по ИК-спектрам определяли оптические плотности, характеризующие

лишь колебательные движения углеродных скелетов молекул.

Для исследования были взяты различные нефти Западной Сибири и Казахстана. Обезвоженные нефти подвергали атмосферной перегонке до 200°C, их остатки выше 200°C — вакуумной перегонке с отбором фракций 200—430°C (в пересчете на атмосферное давление). Эта фракция, получившая название «тело нефти», полностью отражает структурно-групповой состав всей нефти, что подтверждено работами школы Ал. А. Петрова.

ИК-спектры нефтей и их фракций 200—430°C снимали на приборе Specord-M-80 в диапазоне волновых чисел 4000—400 см<sup>-1</sup> (рис. 1). По уравнениям вычисляли оптические плотности полос, характеризующих колебательные движения углеродных цепей углеводородов в области 600—1800 см<sup>-1</sup>: при 720 см<sup>-1</sup> — цепей (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> парафиновых структур при n = 4 и более; при 1030 и 960 см<sup>-1</sup> — углеродного скелета нафтеновых структур; при 1600 см<sup>-1</sup> — бензольных колец ароматических структур.

Содержание (в%) парафиновых (П), нафтеновых (Н) и ароматических (А) структур рассчитывали соответственно по формулам:

$$П = (D_{720}/\Sigma D)100,$$

$$Н = [(D_{960} + D_{1030})/\Sigma D]100,$$

$$А = (D_{1600}/\Sigma D)100,$$

где  $D_{720}$ ,  $D_{960}$ ,  $D_{1030}$ ,  $D_{1600}$  — оптические плотности соответствующих полос поглощения;  $\Sigma D$  — сумма оптических плотностей.

Результаты расчета ИК-спектров нефтей и их фракций 200—430°C приведены в табл. 1. Как видно, совпадение результатов определения составов нефти и фракции 200—430°C хорошее.

Для сравнения была проведена высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) фракций 200—430°C исследуемых нефтей на приборе WATERS с рефрактометрическим детектором. Типичная хроматограмма приведена на рис. 2, результаты расчетов по ИК-спектрам и хроматограммам — в табл. 2.

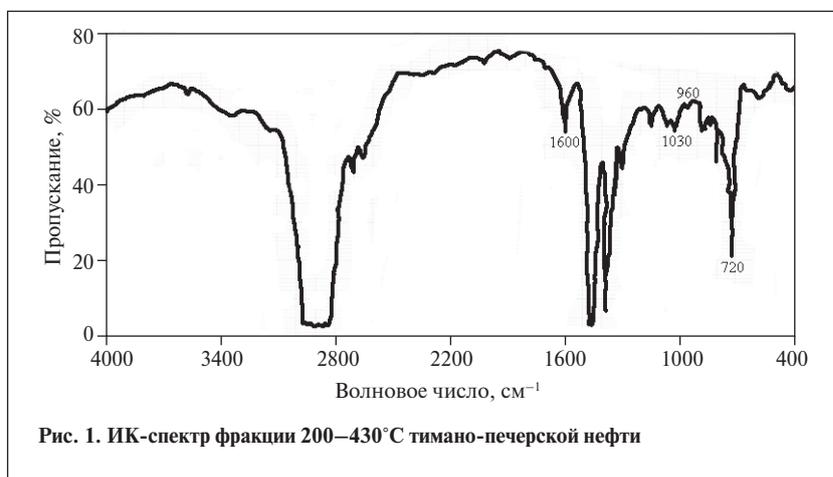


Таблица 1

Нефть и ее фракция	Групповой углеводородный состав по ИК-спектрам, %		
	парафиновые	нафтеновые	ароматические
Тимано-печерская	55,6	25,5	18,9
200–430°С	57,7	23,8	18,5
Восточно-саругаюская	81,1	6,0	12,9
200–430°С	81,8	8,0	10,2
Прикаспийская	71,0	18,8	10,2
200–430°С	73,7	17,1	9,2
Ащисайская	64,8	15,7	19,5
200–430°С	65,7	16,2	18,1
Арысьская	53,4	23,4	23,2
200–430°С	56,1	21,7	22,2
Русская	25,8	29,3	44,9
200–430°С	26,4	31,2	42,4

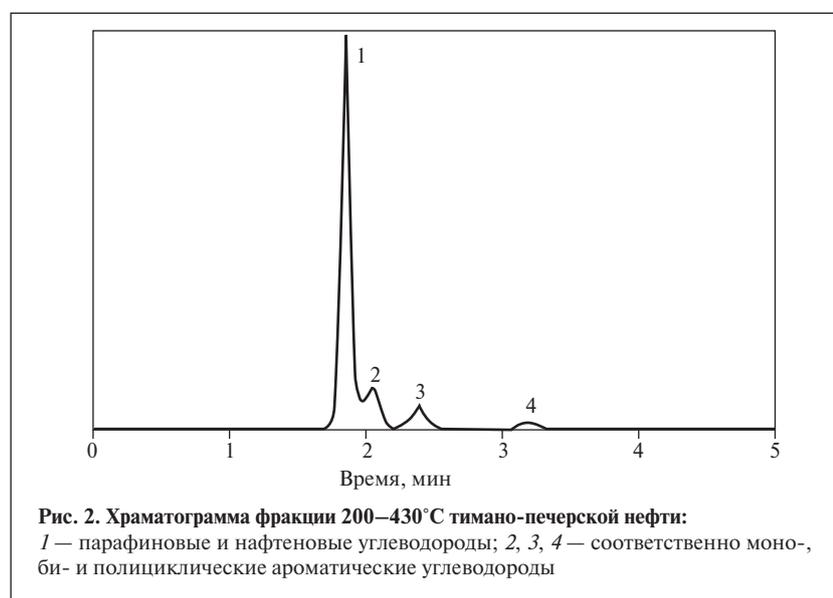


Рис. 2. Хроматограмма фракции 200–430°С тимано-печерской нефти:  
1 – парафиновые и нафтеновые углеводороды; 2, 3, 4 – соответственно моно-, би- и полициклические ароматические углеводороды

Как видно, оба метода дают весьма близкие результаты по содержанию парафиновых и нафтеновых структур. По содержанию ароматических углеводородов (моно- и полициклических) имеются небольшие расхождения, которые можно объяснить маскированием полос поглощения бициклических и особенно трициклических ароматических углеводородов широкой полосой поглощения алкилбензолов.

Таким образом, метод ВЭЖХ достаточно точный, но весьма труднодоступный. Метод ИК-спектроскопии доступнее и быстрее. Его можно использовать для определения соотношения

различных структурных групп в составе нефтей.

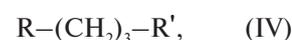
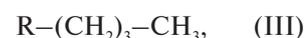
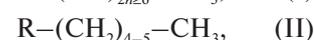
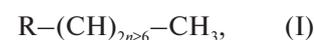
Для дальнейших исследований фракции 200–430°С нефтей разделяли на силикагеле с помощью жидкостно-адсорбционной

Таблица 2

Фракция 200–430°С нефти	Групповой углеводородный состав, %			
	парафиновые+нафтеновые		ароматические	
	по ИК-спектрам	по данным ВЭЖХ	по ИК-спектрам	по данным ВЭЖХ
Тимано-печерской	81,5	79,2	18,5	20,8
Восточно-саругаюской	89,8	87,6	10,2	12,4
Прикаспийской	90,8	88,5	9,2	11,5
Ащисайской	81,9	84,4	18,1	15,6
Арысьской	77,8	80,0	22,2	20,0
Русской	57,8	58,8	42,4	41,2

хроматографии (проявительно-вытеснительный вариант) на нафтено-парафиновую и ароматическую части.

ИК-спектры нафтено-парафиновой части были сняты в области 720–780 см<sup>-1</sup>. В качестве аналитических использовали волновые числа 721, 724, 728, 735, 739, 771 см<sup>-1</sup>, для определения содержания метиленовых групп в структурах соответственно



где R и R' – любая часть насыщенной углеводородной молекулы, кроме CH<sub>3</sub>.

Содержание CH<sub>2</sub>-групп (% мас.) в структурах I–VI определяли по уравнениям [2]:

$$CH_2^I = 2,550K_{721} - 2,595K_{724} + 0,746K_{728} - 0,401K_{735} + 0,143K_{739} - 0,5,$$

$$CH_2^{II} = -2,229K_{721} + 3,370K_{724} - 1,268K_{728} + 0,328K_{735} - 0,142K_{739} - 0,5,$$

$$CH_2^{III} = 0,337K_{721} - 0,988K_{724} + 1,155K_{728} - 0,553K_{735} + 0,191K_{739} - 0,2,$$

$$CH_2^{IV} = -0,069K_{721} + 0,040K_{724} - 0,602K_{728} + 1,969K_{735} - 1,018K_{739} - 0,6,$$

## Методы анализа

Таблица 3

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Структурная группа	Содержание (% мас.) СН <sub>2</sub> -групп в структурах нафтено-парафиновой части фракции 200–430°С нефти		
		тимано-печерской	восточно-саругаюской	русской
721	R-(CH <sub>2</sub> ) <sub>н≥6</sub> -CH <sub>3</sub>	21,4	21,1	12,6
724	R-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4-5</sub> -CH <sub>3</sub>	9,5	12,9	11,9
728	R-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	1,6	6,5	3,5
735	R-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -R'	12,5	2,9	8,2
739	R-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	5,5	1,2	4,7
771	R-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	2,7	1,7	4,6

$$\text{CH}_2^{\text{V}} = -0,09K_{721} + 0,067K_{724} - 0,018K_{728} - 0,477K_{735} + 0,665K_{739} - 0,1,$$

$$\text{CH}_2^{\text{VI}} = 0,33K_{771},$$

где  $K_i$  — коэффициент погашения (см<sup>2</sup>/г) исследуемой фракции на

аналитической частоте, рассчитываемый как отношение оптической плотности  $D$  к плотности  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>) фракции и толщине  $l$  (см) анализируемого слоя:  $K_i = D/\rho l$ .

Результаты расчета приведены в табл. 3. Как видно, тимано-

печерская и восточно-саругаюская нефти являются нефтями нафтено-парафинового основания. В них содержится больше длинноцепных структур, чем в русской, которая является нефтью нафтено-ароматического основания.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д., Саного Дауда, Табасаранская Т. З. и др. — Нефтяное хозяйство. — 1993. — №11. — С. 44–45.
2. Пушкина Р. А., Куклинский А. Я. — ХТТМ. — 1974. — №5. — С. 55–58.

**Вниманию специалистов!**

**А. К. Бухаркин**

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

Изложены результаты исследования в реакциях пиролиза дистиллятных и остаточных нефтепродуктов каталитических свойств различных тугоплавких d-элементов (металлов) переходных групп IV–VI периодов, часто используемых в качестве специальных конструкционных материалов или применяемых для легирования жаропрочных и жаростойких сталей и сплавов. Показана возможность применения и гомогенных инициаторов пиролиза.

Каталитические системы на основе тугоплавких конструкционных металлов позволяют значительно расширить сырьевую базу производства низших олефинов за счет вовлечения в переработку тяжелого нефтяного сырья. Отказ от введения водяного пара в зону пиролиза позволяет создать экологически чистые производства полупродуктов для органического синтеза.

Подобный процесс особенно актуален при создании систем химической регенерации тепла двигателей внутреннего сгорания, реально открывающих возможность резкого снижения расхода топлива одновременно с увеличением их теплового КПД и улучшением экологических характеристик работы различных силовых установок.

Книга адресована широкому кругу специалистов.

**М.: Издательство «Техника», 2001. — 240 с.**

### Определение азота и гелия в компонентах топлива

**П**равила эксплуатации ряда образцов ракетно-космической техники предписывают обеспечивать требуемые концентрации азота и гелия в компонентах топлива, в частности: в горючем — несимметричном диметилгидразине  $N_2H_2(CH_3)_2$ , гидразине  $N_2H_4$  и в окислителе — тетраоксиде азота  $N_2O_4$  [1, 2]. Анализ названных компонентов обычно проводят в лабораторных условиях. Однако требование оперативного получения информации обуславливает необходимость организации измерений непосредственно в рамках технологического процесса и разработки методических основ таких измерений.

#### Анализ методик измерений

При анализе компонентов ракетного топлива широкое распространение получила газовая хроматография [3]. В связи с этим для определения возможности измерения концентраций азота и гелия в названных компонентах непосредственно в условиях технологического процесса целесообразно сначала рассмотреть методики, основанные на данном методе.

Газохроматографические методики для детектирования концентраций азота и гелия в компонентах жидкого ракетного топлива могут быть разделены на две группы:

- методики с прямым введением пробы компонента в газовый хроматограф;
- методики на основе газохроматографического измерения

состава равновесной парогазовой фазы компонента.

Измерительный цикл методик первой группы включает следующие последовательно выполняемые операции: отбор пробы и введение ее в испаритель хроматографа; отделение растворенных газов от паров компонента топлива в предварительной колонке; разделение выделенных растворенных газов в аналитической колонке и их термокондуктометрическое измерение; регенерацию предварительной колонки.

Следует отметить, что конструкция газохроматографических устройств, реализующих методики первой группы, достаточно сложна, в частности, из-за необходимости регенерации предварительной колонки. Помимо этого, эксплуатация этих устройств связана с довольно частой регенерацией или заменой аналитической колонки.

Газохроматографические методики второй группы включают следующие операции: отбор пробы компонента топлива в предварительно отвакуумированный сосуд; установление в нем равновесного распределения концентраций между парогазовой и жидкой фазами; газохроматографический анализ равновесной парогазовой фазы; расчет концентраций газов, растворенных в топливе, с использованием констант Генри.

Равновесное распределение концентраций может достигаться различными способами, например: встряхиванием сосуда;

циркуляцией и распылением в нем жидкой фазы; пропусканием газа-носителя через отобранный компонент топлива; циркуляцией газа-носителя в контуре, содержащем сосуд с отобранной пробой.

Газохроматографическое детектирование азота и гелия в равновесной парогазовой фазе обычно осуществляют с помощью термокондуктометрического детектора, после чего измеренные концентрации газов пересчитывают в их концентрации в компоненте топлива.

Наиболее существенным недостатком данных методик, так же как и методик первой группы, является необходимость периодической регенерации (замены) аналитической колонки хроматографа.

Резюмируя изложенное, можно констатировать, что газохроматографические устройства, предназначенные для реализации как первой, так и второй групп методик, характеризуются низкими показателями надежности, что не позволяет использовать их для измерений концентраций азота и гелия в компонентах топлива в условиях технологического процесса.

Для этих условий целесообразно рассмотреть схему измерения, включающую: детектирование давления, температуры и теплопроводности равновесной парогазовой фазы компонента топлива и расчет концентраций азота и гелия в компоненте топлива с использованием известных констант Генри.

## Схема измерения концентраций азота и гелия в компонентах топлива

Давление  $p$  (Па) парогазовой фазы, находящейся в равновесии с компонентом топлива, содержащим азот и гелий, складывается из парциального давления  $p_0$  пара компонента топлива, парциального давления  $p_1$  азота и парциального давления  $p_2$  гелия:

$$p = p_0 + p_1 + p_2. \quad (1)$$

Так как растворенные азот и гелий практически не влияют на плотность компонента топлива, парциальное давление  $p_0$  пара компонента в равновесной парогазовой фазе практически совпадает с давлением  $p_s$  его насыщенного пара, которое зависит от абсолютной температуры  $T$  находящихся в равновесии парогазовой и жидкой фаз [1].

Согласно [1], зависимости давления  $p_s$  насыщенного пара рассматриваемых компонентов топлива от температуры могут быть аппроксимированы выражениями:

$$\begin{aligned} \text{для } N_2H_4 \\ \lg p_s = 9,93072164 - \\ - 1640,745/(T - 45,42); \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для } N_2H_2(CH_3)_2 \\ \lg p_s = 9,31165164 - \\ - 1181/(T - 60,16), \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для } N_2O_4 \\ \lg p_s = 3,354 \lg T - \\ - 1325,6/T + 1,2294. \quad (4) \end{aligned}$$

Выражение (2) справедливо в диапазоне температур от 273 до 386 К, выражение (3) — от 250 до 420 К, а выражение (4) — от 273 до 393 К.

Коэффициент теплопроводности  $\lambda$  равновесной парогазовой фазы может быть описан выражением [4]:

$$\lambda = (\lambda_0 p_0 + \lambda_1 p_1 + \lambda_2 p_2)/p, \quad (5)$$

где  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$  — коэффициенты теплопроводности соответственно

пара компонента топлива, азота и гелия, Вт/(м·К).

Коэффициенты теплопроводности названных газообразных веществ зависят от температуры  $T$  и давления  $p$  [1, 5]. Коэффициент теплопроводности пара гидразина составляет 0,01302 Вт/(м·К) при 273 К и 0,01466 Вт/(м·К) при 298 К [1]. Значения этого коэффициента для азота и гелия приведены соответственно в табл. 1 и 2 [5].

Растворимость азота и гелия в компоненте топлива подчиняется закону Генри [1]:

$$x_1 = A_1 \rho p_1, \quad (6)$$

$$x_2 = A_2 \rho p_2, \quad (7)$$

где  $x_1, x_2$  — концентрации соответственно азота и гелия в компоненте топлива, кг/м<sup>3</sup>;  $A_1, A_2$  — коэффициенты растворимости соответственно азота и гелия в компоненте топлива, кг/(кг·Па);  $\rho$  — плотность компонента топлива, кг/м<sup>3</sup>.

Коэффициенты растворимости  $A_1$  азота и  $A_2$  гелия в компоненте топлива обратно пропорциональны соответствующим константам Генри и зависят от температуры  $T$  (табл. 3) [1].

Плотность компонента топлива также зависит от температуры [1]. Для рассматриваемых компонентов эта зависимость может быть описана выражениями [1]:

$$\begin{aligned} \text{для } N_2H_4 \\ \rho = 1025,3 - 8,715(T - 273), \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для } N_2H_2(CH_3)_2 \\ \rho = 811,1 - 1,01(T - 273), \quad (9) \end{aligned}$$

$$\rho = 790,6 - 1,05(T - 293), \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{для } N_2O_4 \\ \rho = 2076,95 - 2,15T. \quad (11) \end{aligned}$$

Выражение (9) соответствует диапазону температур от 273 до 293 К, выражение (10) — от 293 до 323 К, выражение (11) — от 273 до 294,2 К.

Таблица 1

Температура, К	Коэффициент теплопроводности (Вт/м·К) азота при давлении, МПа	
	0,1	1
260	0,0229	0,0235
273	0,0237	—
280	0,0244	0,0249
300	0,0259	0,0262

Таблица 2

Температура, К	Коэффициент теплопроводности (Вт/м·К) гелия при давлении, МПа	
	0,1	5
270	0,142	0,144
280	0,145	0,148
290	0,148	0,151
300	0,151	0,154

Таблица 3

Температура, К	Коэффициент растворимости (кг/кг·МПа) в несимметричном диметилгидразине	
	азота	гелия
273	149·10 <sup>-6</sup>	39·10 <sup>-4</sup>
293	162·10 <sup>-6</sup>	50·10 <sup>-4</sup>
313	181·10 <sup>-6</sup>	69·10 <sup>-4</sup>

На основе выражений (1), (5)–(7) получим систему уравнений с двумя неизвестными – концентрациями азота и гелия в компоненте топлива:

$$\lambda p = \lambda_0 p_s + \lambda_1 x_1 / (A_1 \rho) + \lambda_2 x_2 / (A_2 \rho),$$

$$p = p_s + x_1 / (A_1 \rho) + x_2 / (A_2 \rho).$$

Решением этой системы являются соотношения:

$$x_1 = A_1 \rho [p(\lambda_2 - \lambda) - p_s(\lambda_2 - \lambda_0)] / (\lambda_2 - \lambda_1), \quad (12)$$

$$x_2 = A_2 \rho [p(\lambda - \lambda_1) - p_s(\lambda_0 - \lambda_1)] / (\lambda_2 - \lambda_1), \quad (13)$$

где  $\lambda_0 = f_{\lambda_0}(T, p)$ ,  $\lambda_1 = f_{\lambda_1}(T, p)$ ,  $\lambda_2 = f_{\lambda_2}(T, p)$ ,  $p_s = f_s(T)$ ,  $\rho = f_\rho(T)$ ,  $A_1 = f_{A_1}(T)$ ,  $A_2 = f_{A_2}(T)$ .

Соотношения (12) и (13) связывают концентрации азота и гелия в компоненте топлива с давлением, температурой и теплопроводностью его равновесной парогазовой фазы. В соответствии с этим названные концентрации могут быть определены косвенно на основе информации, получаемой при прямых измерениях перечисленных параметров парогазовой фазы.

Если в компоненте ракетного топлива растворен только один газ (азот или гелий), схема измерения значительно упрощается, поскольку достаточно детектировать давление и температуру равновесной парогазовой фазы и по полученным результатам рассчитывать концентрацию азота или гелия в компоненте топлива.

В данном случае давление  $p$  парогазовой фазы, находящейся в равновесии с компонентом топлива, содержащим азот или гелий, складывается из парциального давления  $p_0$  пара этого компонента и парциального давления  $p_1$  азота или  $p_2$  гелия:

$$p = p_0 + p_1, \quad (14)$$

$$p = p_0 + p_2. \quad (15)$$



Учитывая, что растворенный азот или гелий практически не влияет на плотность компонента топлива, парциальное давление  $p_0$  пара компонента в равновесной парогазовой фазе практически совпадает с давлением  $p_s$  насыщенного пара компонента, зависящим от температуры, а также то, что растворимость азота или гелия в компоненте топлива подчиняется закону Генри, а коэффициенты растворимости газов и плотность компонента зависят от температуры, после объединения соотношений (6) и (14), (7) и (15) получим:

$$x_1 = A_1 \rho (p - p_s), \quad (16)$$

$$x_2 = A_2 \rho (p - p_s). \quad (17)$$

Анализируя выражения (16) и (17), нетрудно заметить, что концентрация азота или гелия в компоненте топлива однозначно связана с давлением и температурой равновесной парогазовой фазы и, следовательно, может быть определена косвенно по результатам прямых измерений названных параметров.

Представленные результаты позволяют разработать для детектирования концентраций азота и гелия в компонентах жидкого ракетного топлива структурную схему измерительного устройства (см. рисунок), обеспечивающего

получение информации непосредственно в рамках технологического процесса.

Отличительной особенностью данной схемы является использование измерительных преобразователей давления, температуры и теплопроводности равновесных парогазовых фаз без применения устройств газохроматографического разделения. При этом программное обеспечение используемого вычислительного комплекса в общем случае соответствует соотношениям (12) и (13).

При необходимости определения в некоторых компонентах топлива концентрации только азота или гелия из схемы устройства исключаются измерительные преобразователи теплопроводности парогазовых фаз этих компонентов, а программное обеспечение вычислительного комплекса корректируется согласно выражениям (16) или (17).

Высокие показатели надежности и быстродействия современных измерительных преобразователей давления, температуры и теплопроводности, а также средств вычислительной техники обуславливают реальную возможность применения данной структурной схемы для организации

оперативного технологического контроля. явиться создание автоматической установки для осуществления контроля концентраций азота и гелия в компонентах жидкого ракетного топлива непосредственно при заправке образцов ракетно-космической техники.

Практическим результатом работ в этом направлении может быть

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Большаков Г. Ф.* Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. — Л.: Химия, 1983. — 320 с.
2. *Сарнер С.* Химия ракетных топлив. Пер. с англ. / Под ред. В. А. Ильинского — М.: Мир, 1969. — 488 с.
3. Современная химия ракетного топлива. Сб. статей. Пер. с англ. / Под ред. И. И. Моисеева — М.: Атомиздат, 1972. — 296 с.
4. *Кулаков М. В.* Технологические измерения и приборы для химических производств. — М.: Машиностроение, 1983. — 424 с.
5. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. — 720 с.

**Вниманию авторов!**

## Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должен быть приложен реферат (не более 10 строк).
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 с помощью электронной почты. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.
4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.
5. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.
6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.
7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.
8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться международной системы единиц СИ.
9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.
10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.
11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.