

Химия и технология топлив и масел

5⁽⁵⁴⁹⁾ '2008

Научно-технический журнал
Издаётся 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

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

Содержание

ТЕХНОЛОГИЯ

- И. А. Буртная, А. И. Гагулашвили, О. О. Гачечиладзе,
Л. И. Ружинская, А. И. Хананашвили, Н. В. Шафаренко.
Мембранная технология очистки дизельного топлива
от соединений серы 3
- Р. Р. Шириязданов, У. Ш. Рысаев, Е. А. Николаев,
Р. М. Шириязданов, А. П. Туранов, С. А. Ахметов,
П. Е. Булюкин.
Комплексные схемы переработки фракции углеводородов C_3-C_4 6
- С. П. Яковлев, В. А. Болдинов.
Обезмасливание гачей с применением
пульсационного кристаллизатора 8

ХИММОТОЛОГИЯ

- Осман Бурхан.
Изменение свойств бензинов при хранении
в подземных хранилищах 10
- С. Н. Волгин, О. А. Саяпин.
Разработка многоцелевой морозостойкой смазки
для колесной и гусеничной техники 13

ИССЛЕДОВАНИЯ

- С. А. Карпов, Б. Х. Борзаев, В. М. Капустин.
Влияние неололов на низкотемпературные свойства
спиртобензиновых топлив 23
- А. А. Мухин, В. Ю. Кащицкая, С. А. Потапова.
Эффективность ингибиторов при высокотемпературном
каталитическом окислении углеводородных масел 29
- В. М. Фарзалиев, А. А. Джавадова, Е. В. Азимов,
С. Б. Мамедкеримова, А. А. Бабашлы.
Реологические свойства смазочных композиций
для дизельных двигателей 32
- М. В. Крылова, А. Б. Куликов, М. И. Князева, А. Ю. Крылова.
Кобальтсодержащие катализаторы на основе
слоистых двойных гидроксидов для синтеза углеводородов
из оксида углерода и водорода 36
- В. И. Вигдорович, Н. В. Шель, Л. Е. Цыганкова,
П. Н. Бернацкий, И. В. Зарапина.
Особенности электрохимических
и физико-химических процессов
на металлах, покрытых масляными пленками 40

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- С. В. Тюмкин.
Определение макроскопического дипольного момента
ассоциированных растворителей 45
- Б. А. Соломин, В. Б. Галкин, А. А. Подгорнов.
Методы неравновесной термодинамики
для исследования межмолекулярных взаимодействий
в смазочных маслах 48

ЭКОЛОГИЯ

- В. Д. Стыценко, А. А. Лавриненко,
Л. Е. Надра, В. А. Винокуров.
Перспективы улучшения экологических
и эксплуатационных свойств моторных топлив 52

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

5⁽⁵⁴⁹⁾'2008

Свидетельство о регистрации
№ 01441.

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

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

Редактор

С. Е. Шанурина

Компьютерный набор,
графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

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

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

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

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

Contents

TECHNOLOGY

- I. A. Burtmaya, A. I. Gagulashvili, O. O. Gachechiladze, L. I. Ruzhinskaya, A. I. Khananashvili, and N. V. Shafarenko.* Membrane Technology of Treating Diesel Fuel from Sulfur Compounds 3
- R. R. Shiriyazdanov, U. S. Rysaev, E. A. Nikolaev, R. M. Shiriyazdanov, A. P. Turanov, S. A. Akhmetov, and P. E. Bulyukin.* Complex Schemes of Refining the C₃-C₄ Hydrocarbon Cut 6
- C. P. Yakovlev and V. A. Boldinov.* Gatch Deoiling with a Pulsating Crystallizer 8

CHEMMOTOLOGY

- Osman Burkhan.* Change of Gasoline Properties in Underground Oil Storage 10
- S. N. Volgin and O. A. Sayapin.* Elaboration of Multipurpose Frost-Resistant Lube for Wheel and Full-Track Machinery 13

RESEARCH

- S. A. Karpov, B. Kh. Borzaev, and V. M. Kapustin.* Effect of Neonoles on Low Temperature Properties of Alcohol Gasoline Fuel 23
- A. A. Mukhin, V. Yu. Kashchitskaya, and S. A. Potapov.* Retardant Efficiency for High Temperature Catalytic Oxidation of Hydrocarbon Oil 29
- V. M. Farzaliev, A. A. Dzhabadova, E. V. Azimov, S. B. Mamedkerimova, and A. A. Babashly.* Reological Properties of Lube Compositions for Diesel Engines 32
- M. V. Krylova, A. B. Kulikov, M. I. Knyazev, and A. Yu. Krylova.* Cobalt Containing Catalysts Based on Layer Double Hydroxides for Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen 36
- V. I. Vigdorovich, N. V. Shel', L. E. Tsygankov, P. N. Bernatskii, and A. V. Zarpina.* Features of Electrochemical and Physical and Chemical Processes on Metals Covered with Oil Film 40

METHODS OF ANALYSIS

- C. V. Tyumkin.* Rating of Macroscopic Dipole Moment of Associated Solvents 45
- B. A. Solomin, V. B. Galkin, and A. A. Podgornov.* Methods of Non-Equilibrium Thermodynamics for Study of Intermolecular Interactions in Lube Oil 48

ECOLOGY

- V. D. Stytsenko, A. A. Lavrinenko, L. E. Nadra, and V. A. Vinokurov.* Prospects in Improvement of Ecological and Performance Properties of Motor Fuel 52

И. А. Буртная, А. И. Гагулашвили, О. О. Гачечиладзе,
Л. И. Ружинская, А. И. Хананашвили, Н. В. Шафаренко

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»,
Институт проблем информатики

Мембранная технология очистки дизельного топлива от соединений серы

Очистка дизельного топлива от соединений серы — одна из сложнейших проблем существующих технологий переработки нефти. Ее осуществляют химическими и физико-химическими методами. К химическим методам относятся очистка серной кислотой и гидроочистка, к физико-химическим — адсорбционные и абсорбционные способы очистки.

При сернокислотной очистке дизельное топливо смешивают с небольшим количеством серной кислоты 90–93%-ной концентрации при нормальной температуре. В результате химических реакций получают очищенный продукт и так называемый кислый гудрон с перешедшими в него нежелательными примесями. Кислый гудрон можно использовать для производства серной кислоты. Данный метод очистки требует громоздкого оборудования и большого количества реагентов.

При адсорбционном методе очистки нефтепродукт соприкасается с адсорбентами (отбеливающими глинами или силикагелем). При этом из него удаляются серо-, кислород- и азотсодержащие соединения, а также смолы. Недостаток этого метода — частичное восстановление адсорбентов.

При абсорбционном методе очистки происходит избирательное (селективное) растворение вредных компонентов нефтепродукта. В качестве избирательных

растворителей используют нитробензол, фурфурол, жидкий диоксид серы, дихлорэтиловый эфир и др. Недостатки этого метода — потери растворителей из-за невозможности их восстановления.

Наиболее широко используемый метод — гидроочистка. Этот метод состоит в воздействии на очищаемый продукт водорода в присутствии алюмокобальт-молибденовых катализаторов. Взаимодействуя с серо-, азот- и кислородсодержащими соединениями, водород образует сероводород, аммиак и воду. Недостатки этого метода — высокие температура (380–420°C) и давление (до 4 МПа), сложное аппаратное оформление. Блоки гидроочистки дизельного топлива энергоемки и громоздки, их стоимость в зависимости от производительности и глубины очистки колеблется от 15 до 100–150 млн. дол. США. Кроме того, при гидроочистке создается большая техногенная нагрузка на экосистему вследствие значительных выбросов вредных веществ в атмосферу и сточные воды. Обезвреживание выбросов требует дополнительных капитальных и эксплуатационных затрат.

Нами предложена экологически чистая, основанная на принципиально новых решениях (защищены патентами Украины) технология извлечения из дизельного топлива соединений серы (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов и др.).

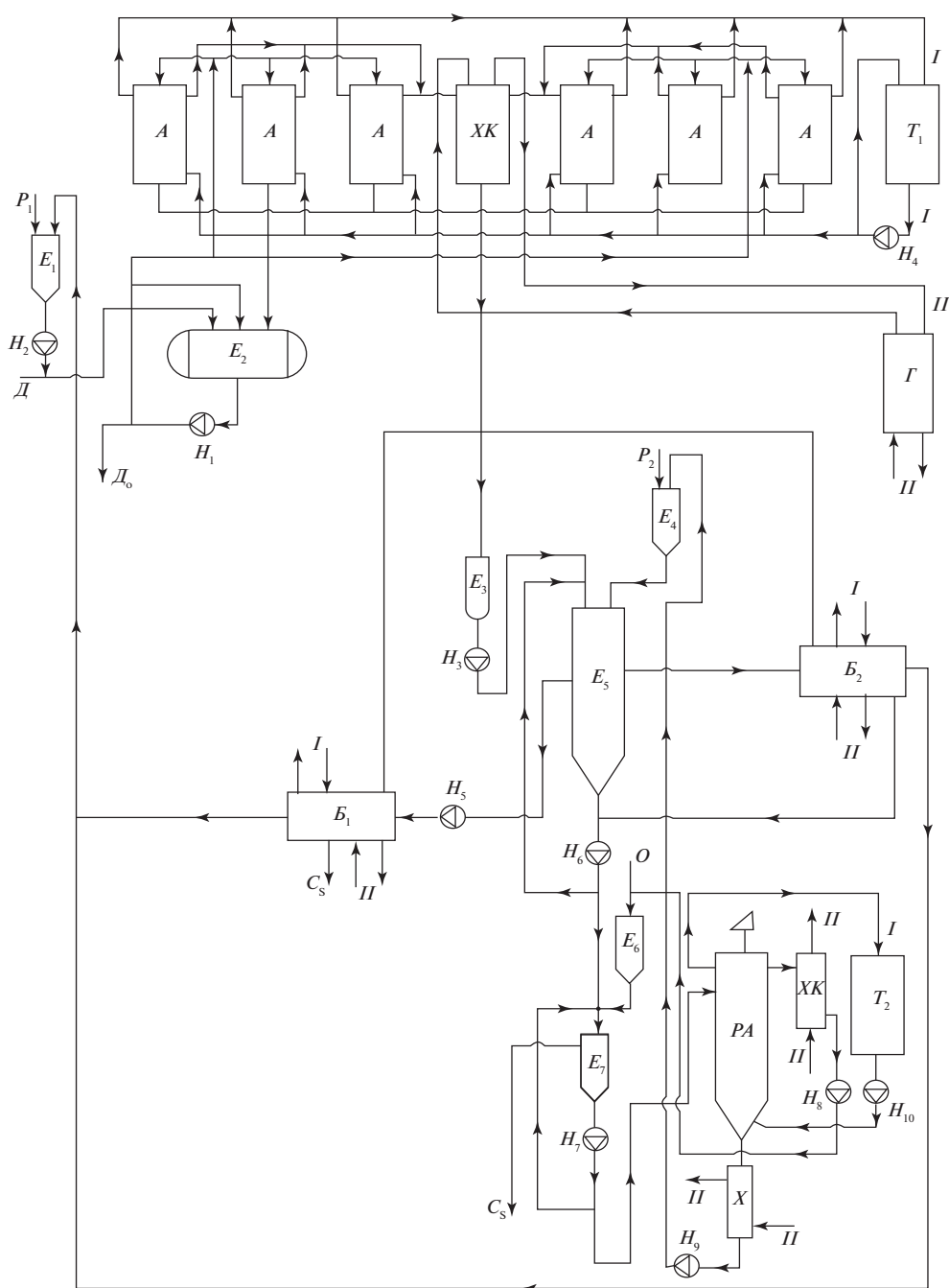
Эта технология по сравнению с выше названными имеет ряд преимуществ:

- простое аппаратное оформление;
- глубокая очистка — до содержания серы не более 0,02% мас., а возможно и до 10 млн⁻¹;
- ведение процесса при низкой температуре (не более 80°C) и атмосферном давлении;
- отсутствие химических превращений;
- отсутствие необходимости в дорогостоящих катализаторах;
- использование реагентов в малых количествах (0,026 кг на 1 кг дизельного топлива) и их полное восстановление в процессе очистки;
- низкие энергетические затраты — 0,017 кВт·ч. на 1 кг дизельного топлива;
- полная регенерация мембранных элементов в течение цикла и длительный — не менее 5 лет срок их службы.

Создание предлагаемой технологии стало возможным благодаря разработанному нами мембранному материалу, обладающему избирательной поглощающей способностью к определенным органическим веществам.

На рисунке приведена структурная схема установки глубокой очистки дизельного топлива от соединений серы (остаточное содержание — не более 0,02%).

В дизельное топливо насосом H_2 из емкости E_1 подается активный растворитель P_1 (в дальней-



Структурная схема установки по очистке дизельного топлива от соединений серы:

A — мембранный аппарат; XK — холодильник-конденсатор; T_1, T_2 — термостаты; E_1-E_7 — емкости; H_1-H_{10} — насосы; Γ — градирия; B_1, B_2 — блоки разделения; PA — роторный аппарат; X — холодильник; $Д$ — дизельное топливо; $Д_o$ — очищенное дизельное топливо; P_1, P_2 — растворители; C_s — соединения серы; O — осадитель; I, II — соответственно горячий и холодный теплоносители

шем — активатор). Смесь поступает в емкость E_2 , из которой насосом H_1 подается в мембранные аппараты A , где и осуществляется очистка дизельного топлива. Из смеси с помощью рабочих элементов удаляются активатор и

соединения серы. Очищенное топливо, содержание серы в котором не превышает 0,02%, поступает на склад готовой продукции.

Активатор с соединениями серы поступает в емкость E_3 , в которую подается растворитель

P_2 . В емкости смесь разделяется на активатор P_1 и раствор серосодержащих соединений в растворителе P_2 .

Активатор (95–98%) со следами серы поступает в блок B_1 , где в мембранных аппаратах

Показатели	Установка		
	гидроочистки* на мини-НПЗ	мембранная	мембранная глубокой очистки
Стоимость, млн. дол. США	10,46	1,2	2
Производительность, тыс. т/год	110	100	100
Остаточное содержание соединений серы в дизельном топливе, % мас.	0,2	Не более 0,2	Не более 0,02
Срок изготовления, год	1,5–2	0,5–1	0,5–1
Наличие катализаторов и реагентов	Катализаторы, реагенты	Реагенты	Реагенты
Экологическая безопасность	Наличие выбросов в атмосферу и вредных веществ в сточных водах	Экологически чистая технология	Экологически чистая технология
Параметры технологического процесса			
температура, °С	420	Не более 80	Не более 80
давление, МПа	3,5–4	Атмосферное	Атмосферное
*ЗАО «Тулаинжнефтехим».			

происходит его очистка от серы. Очищенный активатор вновь возвращается в технологический цикл — в емкость E_1 .

Смесь остатков активатора P_1 (2–5%) и растворителя P_2 с соединениями серы (2–5%) из емкости E_5 подается в блок B_2 , где в мембранных аппаратах происходит выделение активатора, который возвращается в технологический цикл.

Растворитель P_2 с соединениями серы из емкости E_5 (в количестве 95–98%) и блока B_2 (в количестве 2–5%) поступает

в емкость E_7 , в которую из емкости E_6 подается осадитель O . Выделившиеся в емкости из смеси соединения серы выводятся из технологического цикла, а смесь растворителя P_2 и осадителя O поступает в роторно-пленочный аппарат PA . В последнем происходит разделение растворителя и осадителя вследствие большой разницы температур их кипения. Разделенные компоненты возвращаются в технологический цикл.

Анализы дизельного топлива до и после очистки проводили

в лаборатории отдела физико-химических методов исследований Украинского научно-исследовательского института нефтеперерабатывающей промышленности «МАСМА», а также в Тель-Авивском университете (Израиль) в лаборатории рентгеновской спектроскопии.

Результаты сравнения технико-экономических показателей установки гидроочистки дизельного топлива на мини-НПЗ и предлагаемой мембранной установки приведены в **таблице**.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

Р. Р. Шириязданов, У. Ш. Рысаев, Е. А. Николаев, Р. М. Шириязданов,
А. П. Туранов, С. А. Ахметов, П. Е. Булюкин

ООО «Промышленно-инновационная компания ЭКС ТЕРРА», г. Sterлитамак,
Филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета, г. Sterлитамак,
ЗАО «Каучук», г. Sterлитамак,
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Комплексные схемы переработки фракции углеводородов C_3-C_4

Предложены комплексные схемы эффективной переработки фракции углеводородов C_3-C_4 с применением катализаторов на основе цеолита типа Y для получения высокооктановой добавки.

Фракции углеводородов C_3-C_4 газоконденсатных месторождений и переработки нефти представляют собой смесь парафинов нормального и изо-строения и олефинов. Наиболее эффективное и рациональное направление использования много-тоннажных ресурсов этих газов — синтез жидких углеводородов, например высокооктановой добавки (ВОД) к бензинам. В результате достигаются дальнейшее углубле-ние переработки нефтяного сырья и увеличение ресурсов бензинов.

В промышленности для полу-чения ВОД широко распростра-нены процессы олигомеризации пропан-пропиленовой (ППФ) или бутан-бутиленовой (ББФ) фракции — Dimersol-G, а также алкилирования изобутана олефи-нами на жидких катализаторах.

Основной недостаток процес-са олигомеризации ППФ (ББФ) состоит в том, что непрореагиро-вавшие углеводороды (парафины, изопарафины, некоторое количе-ство олефинов) не находят ква-лифицированного применения. Недостатком же традиционных процессов алкилирования изобу-тана олефинами является приме-нение таких опасных и токсич-ных жидких катализаторов, как серная или плавиковая кислота. Экономический и экологический факторы процесса алкилирования

обуславливают необходимость перевода его на твердые гетеро-генные катализаторы (ТГК), в частности цеолитные. Цеолиты, проявляя высокие селектив-ность, активность, стабильность и способность к регенерации, обе-спечивают получение алкилата высокого качества.

Нами предлагаются два вари-анта комплексной переработки фракции C_3-C_4 .

В первом варианте (рис. 1) основная стадия — олигомериза-ция ББФ (ППФ), проводимая на цеолитных катализаторах — груп-пы пентасилов, дополняется ста-дией алкилирования дистиллята (изобутана непрореагировавшими олефинами) на ТГК. Для обеспе-чения длительного пробега ТГК необходимо, чтобы отношение

парафин:олефин в дистилляте было не менее чем 10:1. В дистил-ляте процессов олигомеризации оно колеблется от 15:1 до 20:1. *n*-Парафины со стадии фракцио-нирования алкилата направляются на стадию дегидрирования с воз-вратом полученных олефинов на стадию олигомеризации.

Второй вариант (рис. 2) при-меним при более низкой концен-трации бутиленов в сырье, чем в сырье, поступающем на первую стадию. Стадия олигомериза-ции ББФ совмещена со стадией дегидрирования парафинов с последующими димеризацией образовавшегося изобутилена в изооктен и гидрированием изооктена в изооктан водородом, поступающим со стадии дегидри-рования.

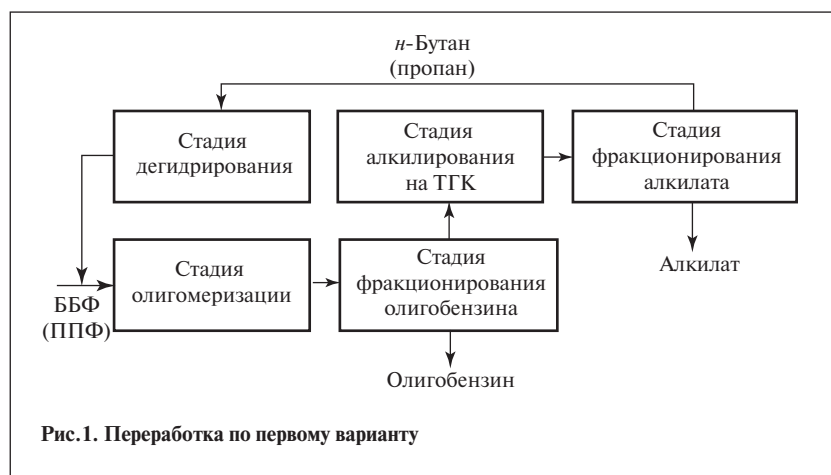


Рис.1. Переработка по первому варианту

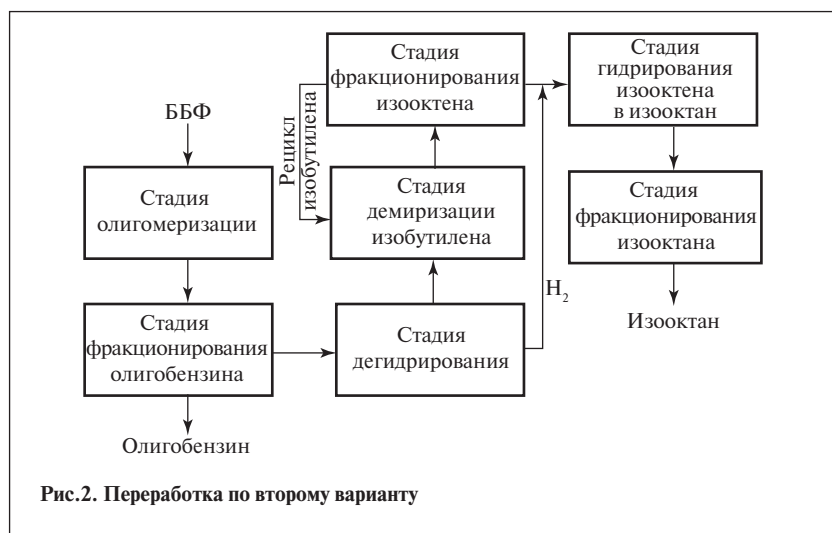


Рис.2. Переработка по второму варианту

Для процесса олигомеризации ББФ по первому варианту, внедренного в ЗАО «Каучук»

(г. Стерлитамак), дополнительно предусмотрена стадия алкилирования дистиллята, так называемой «рецикловой» фракции (состав, % мас.: C_3 — 1,5–2; $изо-C_4H_{10}$ — 35–40; $n-C_4H_{10}$ — 52,5–58,5; $\alpha-C_4H_8$ — 3–3,2; $\beta-C_4H_8$ — 2–2,3), отгоняемой от олигобензина.

Для осуществления алкилирования вышеуказанной фракции синтезированы катализаторы на основе цеолитов типа Y в поликатиондекационированной форме, модифицированные металлами переходной группы (Ni, Co). Процесс проводят при температуре 70–90°C и давлении 1,5–2 МПа на стационарном слое катализатора. Конверсия бутиленов практически полная, выход алкилата на пропущенный бутилен составляет 1,09–2,03 кг/кг.

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.

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 противозносных 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.

Обезмасливание гачей с применением пульсационного кристаллизатора

Разработан процесс обезмасливания гачей с применением пульсационного кристаллизатора, предполагающий полное исключение из технологической схемы скребковых кристаллизаторов — регенеративных и испарительных. Получение глубоко обезмасленных парафинов осуществляется при значительно упрощенном аппаратном оформлении процесса и снижении эксплуатационных затрат.

Маслоблоки на отечественных НПЗ включают в основном установки депарафинизации рафинатов. Гораздо реже встречаются комбинированные установки депарафинизации-обезмасливания и обезмасливания гачей.

С ростом цен на парафиновосковую продукцию становится актуальной задача организации ее производства на предприятиях, не имеющих специализированных мощностей. Одним из путей решения этой проблемы является перевод одной из установок депарафинизации на работу в режиме обезмасливания гачей, получаемых на других установках депарафинизации. При наличии на производстве установки обезмасливания гачей задача упрощается.

Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации или обезмасливания, работающей после внедрения пульсационного кристаллизатора в режиме получения твердых парафинов, приведена на **рисунке**.

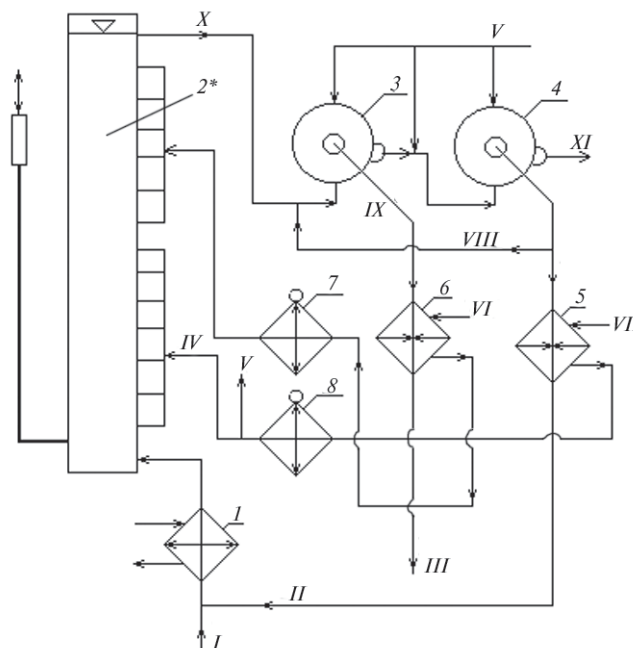
Сырье (гач) *I*, предварительно смешанное с частью фильтрата *II* второй ступени фильтрования, поступает в теплообменник *1* стабилизации температуры, а затем в пульсационный кристаллизатор *2*, в нижний коллектор которого подается влажный растворитель *IV*, охлажденный в испарительном (пропановом или аммиачном)

холодильнике *8*. Предварительно влажный растворитель *VII* охлаждается в теплообменнике *5* частью фильтрата второй ступени фильтрования, поступающего на разбавление сырья. Часть охлажденного в холодильнике *8* влажного растворителя *V* направляется в фильтры на промывку и разбавление осадков.

Фильтрат *IX* первой ступени фильтрования (раствор фильтрата обезмасливания) охлаждает в

теплообменнике *6* сухой растворитель *VI*, который затем охлаждается до требуемой температуры в испарительном холодильнике *7* и направляется в верхний коллектор пульсационного кристаллизатора.

Балансовое количество фильтрата *VIII* второй ступени фильтрования поступает на разбавление выходящей из пульсационного кристаллизатора сырьевой суспензии *X* перед фильтрами *3*



Принципиальная схема установки обезмасливания гачей с пульсационным кристаллизатором. Обозначения см. в тексте, звездочкой отмечено вновь установленное оборудование

Показатели	Переработка гачей из рафинатов	
	средневязких	вязких
Производительность* по сырью (гачу), тыс. т/год	30–50	
Число** ступеней фильтрования	2	
Температура, °С		
подаваемого в кристаллизатор растворителя		
влажного	0 – минус 2	
сухого	Минус 18 – минус 22	
фильтрования		
на первой ступени	4–6	
на второй ступени	5–10	
Общая кратность разбавления сырья растворителем (разбавление сырья, промывка и разбавление осадков), об. доля на сырье	(8–10):1	(9–12):1
Содержание масла в парафине, % мас.	До 0,5	До 0,8
Выход** парафина, % мас. на сырье	55–60	45–50
* Зависит от производительности установки депарафинизации, переводимой на работу в режиме обезмасливания гачей; в действительности указанные пределы могут быть расширены.		
** Зависит от содержания масла в гаче и требований к качеству парафина.		

первой ступени фильтрования. Осадок парафина *XI* (в смеси с растворителем) после фильтров *4* второй ступени фильтрования направляется в секцию регенерации растворителя, так же как и раствор фильтрата *III* обезмасливания после теплообменника *6*.

Основные параметры технологического режима и показатели работы установок депарафинизации (обезмасливания) в режиме получения глубоко обезмасленных парафинов приведены в **таблице**.

Перевод установки депарафинизации на работу в режиме обезмасливания гачей с применением пульсационного кристаллизатора позволит получать глубоко обезмасленные парафины из гачей, вырабатываемых на установках депарафинизации. Для установки пульсационного кристаллизатора потребуется лишь минимальное изменение технологической схемы. При внедрении пульса-

ционного кристаллизатора на установке обезмасливания задача упрощается.

С внедрением пульсационного кристаллизатора из схемы установки исключаются:

- все скребковые кристаллизаторы, что позволяет применять низконапорные насосы для подачи сырьевой смеси и хладагентов в работающий без избыточного давления пульсационный кристаллизатор;
- насос подачи суспензии из промежуточной емкости пульсационного кристаллизатора в испарительные скребковые кристаллизаторы, что способствует сокращению энергопотребления, и сама промежуточная емкость (промежуточная емкость и насос подачи суспензии в испарительные скребковые кристаллизаторы предусматриваются в традиционных схемах процессов депарафинизации или депарафинизации-обезмасливания с применением

пульсационного кристаллизатора [1–4]).

Замена всех регенеративных и испарительных скребковых кристаллизаторов одним пульсационным обеспечивает снижение более чем в 10 раз металлоемкости кристаллизационного оборудования и, как следствие, исключение эксплуатационных затрат на ремонт и обслуживание скребковых кристаллизаторов. Кроме того, благодаря более высокой герметичности пульсационного кристаллизатора по сравнению со скребковыми кристаллизаторами (отсутствию уплотнения валов скребковых механизмов) сокращаются потери избирательных растворителей, т. е. повышается экологическая безопасность производства.

Данная технология апробирована на производстве масел и парафинов КМ-2 ОАО «СЛАВНЕФТЬ» — Ярославнефтеоргсинтез». В пульсационном кристаллизаторе подвергали перекристаллизации гач второй ступени депарафинизации рафината фракции 420–490°С смеси западносибирских и ухтинских нефтей с последующим фильтрованием полученной суспензии в одну ступень обезмасливания [5].

Из гача второй ступени депарафинизации с содержанием 5–6% мас. масла в одну ступень обезмасливания получали парафин с содержанием масла до 0,8% мас. Общая объемная кратность разбавления сырья в пульсационном кристаллизаторе и промывки осадка на стадии обезмасливания охлажденными растворителями (влажным и сухим) не превышала 8:1 в расчете на гач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев С. П., Радченко Е. Д., Блохинов В. Ф. и др. — ХТТМ. — 2000. — № 4. — С. 12–15.
2. Яковлев С. П., Радченко Е. Д., Блохинов В. Ф. и др. — Там же. — 2002. — № 2. — С. 16–17.
3. Яковлев С. П., Школьников В. М. — Мир нефтепродуктов. — 2003. — № 3. — С. 20–24.
4. Поляков А. Н., Тарасов А. В., Суздальцев Н. И. и др. — ХТТМ. — 2007. — № 1. — С. 17–19.
5. Яковлев С. П., Захаров В. А., Болдинов В. А. и др. — Там же. — 2006. — № 2. — С. 13–15.

Изменение свойств бензинов при хранении в подземных хранилищах

При длительном хранении в подземных резервуарах при неизменной или почти постоянной температуре бензины, несмотря на отсутствие конвективных потоков, со временем расслаиваются. Объясняется это содержанием в них смеси углеводородов четырех классов — парафиновых, нафтеновых, ароматических и непредельных, которые из-за различия плотностей могут при хранении разделяться на слои. Каждый слой бензина отличается свойствами. Следовательно, при отборе бензина в качестве товарного продукта из соответствующего слоя можно ожидать ухудшения его эксплуатационных свойств.

В Сирийской Арабской Республике (САР) бензины хранят в подземных резервуарах, размещенных в южном и среднем регионах, различающихся климатическими условиями. В 2004 г. в подземное хранилище южного региона был загружен товарный бензин с октановым числом (ОЧ) 70–71 по моторному методу (ММ). За время хранения с 2004 по 2007 г. из резервуара были отобраны пробы из верхнего, среднего и нижнего слоев и подвергнуты соответствующим анализам. Судя по результатам анализов (табл. 1), свойства бензина по слоям за это время слабо изменились. С увеличением глубины слоев (сверху вниз) немного повысились плотность и ОЧ (на 0,7 пункта по ММ), незначительно снизилась температура конца кипения.

Углеводородный состав бензина по слоям был определен

хроматографическим методом. Как видно из табл. 1, по глубине резервуара (сверху вниз) содержание бензола снизилось на 0,3% мас., толуола — на 0,2% мас., ароматических углеводородов — на 1,4% мас., содержание смеси парафинов с нафтенами возросло на 1,2% мас., содержание олефинов уменьшилось на 3,2% мас.

Снижение содержания олефинов можно объяснить с точки зрения протекания физико-химических процессов на разных глубинах. Верхний слой бензина, контактирующий со свежим слоем воздушной подушки, поглощает кислород в соответствии с законом Генри — Дальтона. Этот кислород, находясь в триплетном состоянии, при столкновении с молекулами углеводородов возбуждает их с переносом

электронов с верхней заполненной молекулярной орбитали на нижнюю вакантную. Затем он взаимодействует с возбужденными молекулами углеводородов. Появляющиеся в верхних слоях молекулы гидропероксидов углеводородов могут превращаться в кислородсодержащие соединения и непредельные углеводороды.

В нижние слои бензина молекулы кислорода переносятся диффузией в соответствии со Вторым законом Фика. Скорость диффузии гораздо ниже скорости химического превращения молекул углеводородов при взаимодействии их с молекулами кислорода. Поэтому верхний слой обедняется молекулами кислорода. Кроме того, процесс диффузии молекул кислорода является лимитирующим. Эти

Таблица 1

Показатели	Слой бензина в резервуаре		
	верхний	средний	нижний
Плотность при 15°C, кг/м ³	687	690	692
Содержание смол , мг/100 мл	2,4	2,4	2,41
Фракционный состав , °C			
н.к.	38	37	37
10%	54	52	52
50%	62	67	64
90%	156	159	158
к.к.	165	164	164
Групповой углеводородный состав , %			
ароматические	14,1	14,7	15,5
бензол	1,32	1,3	1,29
толуол	2,8	2,7	2,6
олефиновые	10,5	8,6	8,1
парафиновые и нафтеновые	75,4	76,7	76,4
Октановое число			
по ММ	71	70,8	71,1
по ИМ	77,9	77,1	78

Таблица 2

Показатели	Слой бензина в резервуаре		
	верхний	средний	нижний
Плотность при 15°C, кг/м³	697	700	702
Содержание смол, мг/100 мл	2,4	2,4	2,4
Фракционный состав, °C			
н.к.	40,6	40,6	42
10%	52,3	52,3	57
50%	74,6	74,3	78
90%	129	128	126
к.к.	168,6	168,3	168
Групповой углеводородный состав, %			
ароматические	15,1	15,2	15,8
бензол	1,32	1,28	1,27
толуол	4	3,98	3,95
олефиновые	7,2	6,3	5,8
парафиновые и наftenовые	77,7	78,5	89
Октановое число			
по ММ	71	70,9	70,7
по ИМ	78	77,9	77,5

два фактора способствуют уменьшению количества окисленных углеводородов в нижних слоях бензина и, следовательно, уменьшению количества олефинов в нижних слоях.

Были исследованы физико-химические свойства слоев бензина из подземного резервуара, расположенного в среднем регионе САР. Этот бензин хранится с 2004 г. Отбор проб осуществили в октябре 2007 г. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Как видно, с переходом от верхнего слоя к нижнему плотность бензина растет на 5 ед., ОЧ по ММ снижается на 0,3 пункта, повышаются температуры выкипания узких фракций. Таким образом, с увеличением глубины расположения слоя бензина в резервуаре происходит



утяжеление бензина. Изменяются и углеводородный состав слоев бензина: повышается содержание ароматических углеводородов на 2% мас., парафиновых с наftenовыми — на 2,5%, уменьшается содержание олефиновых на 1,2%.

ОЧ (по ММ) снижается на 0,5 пункта. Следовательно, в среднем регионе с более высокой среднегодовой температурой качество бензина снижается значительно, чем в южном регионе с меньшей среднегодовой температурой окружающей среды.

Для создания параметрического уравнения, определяющего распределение олефинов по глубине расположения слоев в подземном резервуаре, на основе данных табл. 2 был построен график (рис. 1). Согласно этому графику, первая производная от содержания олефинов по глубине l расположения слоя бензина меньше нуля: $-dC/dl < 0$.

Следовательно, дифференциальное уравнение в общем виде будет иметь производную со знаком минус:

$$\frac{-dC}{dl} = k\varphi(l), \quad (1)$$

где k — константа снижения содержания олефинов по глубине.

Функцию $\varphi(l)$ формально можно представить степенным параметром:

$$\varphi(l) = l^{n+1}. \quad (2)$$

Подставим (2) в (1):

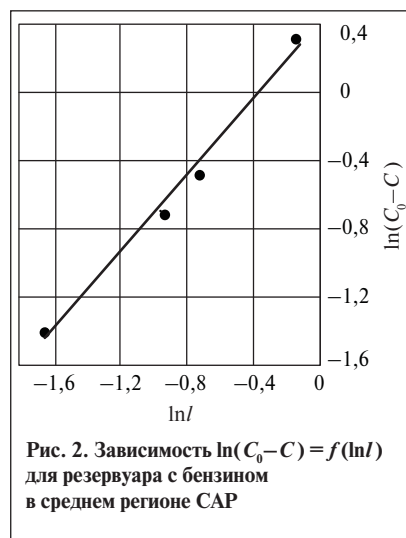
$$\frac{-dC}{dl} = kl^{n+1}. \quad (3)$$

Разделив переменные в уравнении (3) и проинтегрировав его в пределах от C_0 (исходное значение) до C и от $l=0$ до $l=1$, получим расчетное уравнение:

$$C_0 - C = \frac{k}{n+2} l^{n+2}. \quad (4)$$

Таблица 3

Относительная глубина l	C (опыт), % мас.	$C_0 - C$	$\ln l$	$\ln(C_0 - C)$	$n+2$	$\ln[k/(n+2)]$	C (расчет), % мас.
0	7,2	0	—	—			7,2
0,2	6,75	0,25	-1,609	-1,386			6,75
0,4	6,5	0,5	-0,916	-0,693			6,49
0,5	6,4	0,6	-0,693	-0,510	1,04	0,287	6,36
0,6	6,2	0,8	-0,510	-0,223			6,22
0,9	5,8	1,2	-0,105	0,182			5,81



Для линеаризации уравнения (4) прологарифмируем его:

$$\ln(C_0 - C) = \ln \frac{k}{n+2} + (n+2) \ln l. \quad (5)$$

Порядок расчета констант n и k по уравнению (5) приведен в табл. 3.

Данные табл. 3 нанесем на график, приведенный на рис. 2, с целью проверки адекватности уравнения (5) опытной зависимости.

По тангенсу угла наклона прямой зависимости находим численное значение степени $n+2$, которая равна 1,04; численное значение $\ln[k/(n+2)]$ равно 0,287.

Математическую модель распределения содержания олефинов

по глубине слоев можно представить в форме

$$\ln(C_0 - C) = 0,287 + 1,04 \ln l. \quad (6)$$

Данные расчета по уравнению (6) приведены в табл. 3. Из сравнения опытных и расчетных значений содержания олефинов в слоях бензина сверху вниз (ко дну резервуара) видно полное совпадение опытной и теоретической зависимостей. Таким образом, по этому параметрическому уравнению можно рассчитать содержание олефинов в бензине на любой глубине, без отбора проб из всех слоев, используя только замер содержания олефинов в верхнем слое.

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.

Разработка многоцелевой морозостойкой смазки для колесной и гусеничной техники

Представлены результаты исследований, на основе которых с использованием отечественных сырьевых и производственных ресурсов разработана новая многоцелевая морозостойкая смазка с улучшенными смазочными свойствами.

С развитием современных технологий, созданием на их основе перспективных образцов колесной и гусеничной техники ужесточаются условия применения смазочных материалов в узлах трения: нагрузка, температура, скоростные характеристики и т. д. Повышенные требования предъявляются к низкотемпературным свойствам пластичных смазок, применяемых в узлах и агрегатах наземной техники, эксплуатируемой в северных районах Российской Федерации.

В связи с этим возникла необходимость разработки новой многоцелевой морозостойкой смазки, обладающей высоким уровнем эксплуатационных свойств, отвечающей современным требованиям модернизируемой техники, обеспечивающей надежную ее эксплуатацию в районах с холодным и особо холодным климатом, имеющей стабильную отечественную сырьевую и производственную базу, невысокую стоимость.

Анализ состояния отечественного производства низкотемпературных пластичных смазок [1–4] показал, что их ассортимент ограничен 14 марками: Литол-24, ЦИАТИМ-201, Лита и др.

Смазки получают, используя маловязкие нефтяные масла и полисилоксаны, загустители (литиевые, кальциевые, комплексные мыла, церезины, сажу и др.)

и твердые добавки (дисульфид молибдена, графит, нитрид бора, тальк, слюда, вермикулит, порошок меди, свинца, цинка, олова, фторопласта, целлюлозы и др.). Стоимость этих смазок высокая, а уровень смазочных, низкотемпературных, реологических и других свойств низкий.

Создание новой пластичной смазки — сложный химмотологический процесс, поскольку смазка является многокомпонентной коллоидной системой, в которой не исключается возможность взаимного влияния составляющих компонентов на уровень ее эксплуатационных свойств. На эффективность смазки могут оказывать как раздельное, так и совместное влияние дисперсионная среда, дисперсная фаза и содержащиеся в ней присадки.

Разработку новой смазки осуществляли в соответствии с алгоритмом, ранее использованным при создании пластичных смазок учеными-химмотологами В. В. Синецким, И. Г. Фуксом, Н. Н. Гришиным и др. [5–8].

На первом этапе были определены требования к смазке. На втором этапе на основе теоретических и экспериментальных исследований обоснованы исходя из функционального назначения разрабатываемой смазки составы дисперсионной среды, дисперсной фазы и присадок. Дисперсионная среда должна обеспечивать не-

обходимые низкотемпературные свойства смазки, дисперсная фаза — создание ее стабильного структурного каркаса и требуемые объемно-механические свойства. Смазочная композиция на основе дисперсионной среды и дисперсной фазы должна иметь высокую приемистость к вводимым присадкам.

На третьем этапе проводили оценку раздельного и совместного влияния присадок с целью установления возможного синергического эффекта. Для оптимизации соотношения компонентов вводимых в смазку присадок использовали симплекс-метод.

Приготовленные опытно-промышленные образцы смазок исследовали в сравнении с существующими аналогами в объеме требований ГОСТов и комплекса методов квалификационной оценки пластичных смазок.

По результатам анализа существующего ассортимента многоцелевых и низкотемпературных пластичных смазок, а также условий их применения в технике при низких (-50°C и ниже) температурах окружающего воздуха сформулированы общие требования к многоцелевой морозостойкой смазке для колесной и гусеничной техники.

1. Смазка должна обеспечивать надежную эксплуатацию техники в температурном диапазоне от -60 до $+150^{\circ}\text{C}$ при высоких

осевой нагрузке — до 2500 Н и частоте вращения узлов трения (подшипников, валов и т. д.) — до 7000 мин⁻¹.

2. В ее составе должны использоваться базовое масло, загуститель и присадки, вырабатываемые из отечественного сырья по отечественным технологиям.

3. По уровню противоизносных и противозадирных свойств она должна в 1,5–2 раза превосходить известные аналоги.

4. Стоимость смазки не должна превышать стоимость аналога — смазки зимол.

В качестве дисперсионной среды для получения новой смазки необходимы масла минимальной вязкости при низкой (до –60°С) температуре и небольшой испаряемости при 120–150°С, имеющие высокую химическую стабильность, гидролитическую стойкость и полярность, оказывающие низкое воздействие на резинотехнические изделия,

обладающие приемистостью к твердым присадкам.

На основе анализа результатов исследований 17 образцов масел, вырабатываемых отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью (табл. 1), установлено, что из нефтяных масел лучшими вязкостно-температурными свойствами обладают приборное МВП и авиационное МС-8 масла. Другие нефтяные масла и их узкие фракции имеют ряд недостатков: масла И-20А и И-40А — высокие вязкость при –50°С и температуру застывания; фракции 300–400 и 400–450°С — повышенную испаряемость и высокую вязкость при –50°С; фракции 350–400 и 380–420°С — высокую температуру застывания, что не позволяет использовать эти масла и фракции в качестве дисперсионной среды разрабатываемой смазки.

Синтетические масла характеризуются хорошими вязкостно-температурными свойствами и

низкой испаряемостью. Их вязкость при –50°С, за исключением масла МАС-35 и кремнийорганической жидкости 132-24, не превышает 150 Па·с, испаряемость при 150°С составляет ниже 4%. Однако эфиры пентаэритрита оказывают сильное воздействие на резину и другие уплотнительные материалы и склонны к гидролизу. Полипропиленгликоли также гидролитически не стойки. Высокая полярность сложных эфиров затрудняет структурообразование дисперсной фазы в процессе приготовления смазок.

Исходя из анализа эксплуатационных свойств и состояния отечественного производства масел для разработки многоцелевой морозостойкой смазки могут быть использованы масла: нефтяные МС-8 и МВП и синтетические ПАОМ-4, ПАОМ-5 и МАС-30НК. Однако синтетические масла в 2–3 раза дороже нефтяных, а масла МАС-30НК

Таблица 1

Масло	Вязкость		Испаряемость, %		Температура застывания, °С
	$\nu_{50^{\circ}\text{C}}, \text{MM}^2/\text{c}$	$\eta_{-50^{\circ}\text{C}}, \text{Па}\cdot\text{c}$	при 120°С	при 150°С	
Нефтяные масла					
МВП	7,3	220	0,6	1,3	−61
МС-8	8,5	234	0,5	1,2	−64
И-20А	21,3	1200	1,5	2,3	−20
И-40А	42,4	1850	1,4	2,0	−24
Узкие фракции нефтяных масел					
300—400°С	80	45	3,0	9,3	−45
350—400°С	12	135	1,0	3,0	−47
380—420°С	18,6	334	0,5	2,2	−45
400—450°С	26,4	860	0,2	1,5	−40
Синтетические масла					
Кремнийорганическая жидкость 132-24	220	1293	0,8	1,7	−70
ПАОМ-4	4,2*	56,0	0,4	2,3	−72
ПАОМ-5	3,5*	63,2	0,5	2,1	−68
МАС-30НК	25*	145	0,2	0,6	−60
МАС-14-Н	64,4	128	0,1	0,8	−50
МАС-35	265	2023	Отсутствует		−32
Алкилбензол (фракция 350—500°С)	69,6	114	0,7	4,0	−57
Полипропиленгликоль	70,7	108	0,4	2,7	−43
Эфир-2 пентаэритрита	16,8	69,0	0,1	0,4	−60
* При 100°С.					

* При 100°С.

Таблица 2

Пластичная смазка с загустителем	Температура каплепадения, °С	Пенетрация при 25°С, мм·10 ⁻¹	Коллоидная стабильность, %	Предел прочности, Па		Вязкость, Па·с			Момент сопротивления вращению шарикоподшипника, мН·м		
				при 20°С	при 80°С	при 0°С	при -30°С	при -50°С	при 0°С	при -30°С	при -50°С
Li-мылом 12-HoSt	205	230	18,0	900	580	200	366	1650	3,2/1,9	3,8/2,6	10,2/2,2
Li-мылом HSt	200	350	20,2	760	380	41	134	740	2,4/1,8	3,2/2,8	9,6/5,9
Li-мылом гидрированного касторового масла	195	300	34,5	360	160	54	210	1200	—	—	—
Li-мылом СЖК C ₁₀ -C ₂₀	207	280	24,2	360	120	80	340	1900	1,8/1,6	5,0/3,1	18,6/11,0
кСа-мылом СЖК	220	350	—	120	40	12	83	1340	—	—	—
Бентонитом	—	320	25,0	120	40	23	80	780	—	—	—
кAl-мылом HSt	230	430	—	0	0	27	—	—	—	—	—

Примечание. В числителе — пусковой, в знаменателе — установившийся.

и приборное МВП являются дефицитными. Поэтому в качестве дисперсионной среды было выбрано масло МС-8.

Для обоснования выбора дисперсной фазы исследовали основные загустители, применяемые при производстве пластичных смазок (табл. 2). Все образцы смазок готовили на базе масла МС-8 вязкостью 8,5 мм²/с при 50 °С и температурой застывания -61°С. Концентрация загустителя составляла 10% мас. Смазки с использованием в качестве загустителей комплексного кальциевого (кСа) мыла 12-оксистеариновой кислоты, метасила и бутосила не были получены.

Лучшими низкотемпературными свойствами обладает смазка, приготовленная с использованием литиевого (Li) мыла стеариновой кислоты: ее вязкость при -50°С равна 740 Па·с. Лучшими реологическими свойствами (предел прочности, коллоидная стабильность и температура каплепадения) обладают смазки, приготовленные на литиевых мылах стеариновой и 12-оксистеариновой кислот. Эти смазки и были выбраны для дальнейших исследований.

Для улучшения смазочных свойств смазок, применяемых в жестких условиях эксплуатации (температура от -60 до 150°С, высокие нагрузка и скорость),

были исследованы традиционные и перспективные присадки: дисульфид молибдена MoS₂ марки ДМ-1 (ТУ 48-19-133-90), графит ГС-1 (ГОСТ 8295), диселениды молибдена MoSe₂ и вольфрама WSe₂ (ТУ 6.09-5224-85) различной дисперсности (<5, 8-10 и 20-30 мкм) и ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ).

Преимущества УПТФЭ: высокая работоспособность при низких температурах, коррозионная стойкость в разнообразных жидких и газообразных средах и др. Преимущества диселенидов молибдена и вольфрама по сравнению с дисульфидом молибдена: высокие коррозионная стойкость, стабильность момента трения, несущая способность и др.

Исследования приемистости базовых масел и смазок на их основе с различными загустителями к новым присадкам — WSe₂ и MoSe₂ проводили на ЧШМ. Их результаты на примере использования WSe₂ приведены на рис. 1.

Оценка противоизносных и противозадирных свойств масел И-20А, МС-8 и МАС-30НК и смазок на их основе с различными загустителями (литиевое мыло, кальциевое мыло, силикагель) показала, что смазочное действие WSe₂ в меньшей степени проявляется в кальциевой смазке на основе минерального масла И-20А,

более тяжелого и имеющего лучшие из всех исследуемых масел показатели противоизносных и противозадириных свойств.

Литиевая смазка на основе легкого авиационного масла МС-8 глубокой очистки, имеющая самые низкие исходные показатели противоизносных и противозадириных свойств, обладает наибольшей приемистостью к присадкам, т. е. смазочная эффективность присадок в этой смазке самая высокая.

Эффективность присадок WSe₂ и MoSe₂ в силикагелевой смазке на основе синтетического углеводородного масла МАС-30НК, имеющего высокие показатели смазочных свойств, проявляется в меньшей степени, чем в литиевой смазке.

Низкотемпературные свойства пластичной смазки оценивали по эффективной вязкости на капиллярном вискозиметре АКВ-2, пусковым свойствам при низких температурах на стенде МП-1 и работоспособности при низких температурах в морозильной камере, смазочные свойства — на ЧШМ по ГОСТ 9490.

Таким образом, в ходе исследований при разработке многоцелевой морозостойкой смазки были выбраны основа — масло МС-8, загуститель — литиевое мыло стеариновой или 12-оксистеариновой

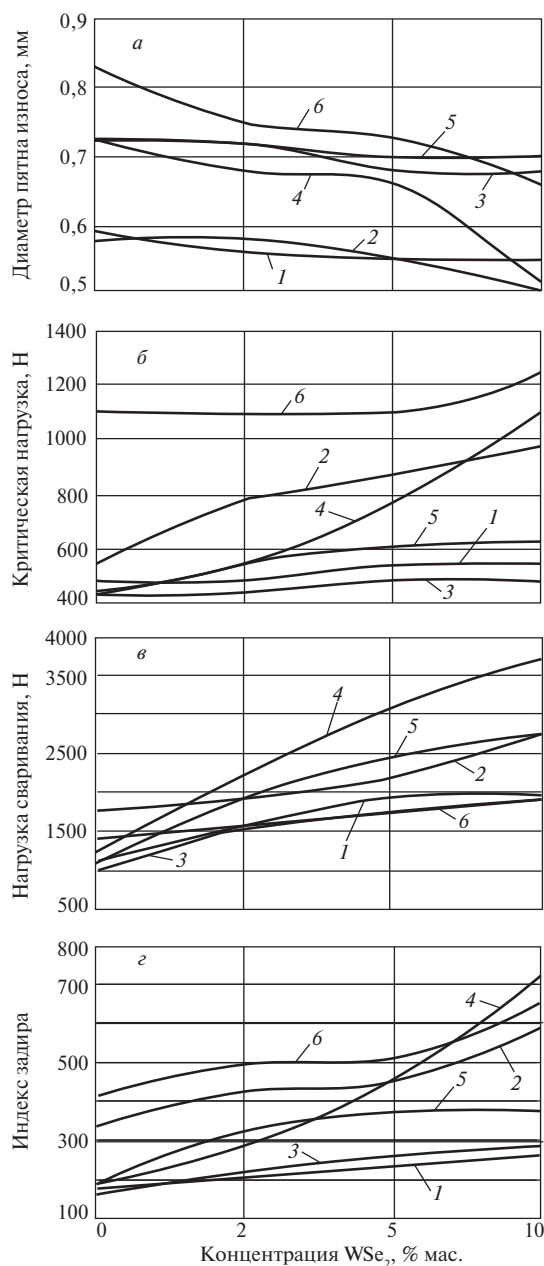


Рис. 1. Зависимости показателей противоизносных (а) и противозадирных (б–г) свойств масел и смазок от концентрации в них диселенида вольфрама:
1 — И-20А; 2 — И-20А+кСа-мыло; 3 — МС-8; 4 — МС-8+Li-мыло НSt;
5 — МАС-30НК; 6 — МАС-30НК+силикагель

кислоты и присадки — MoS_2 , графит, MoSe_2 , WSe_2 и УПТФЭ. Ранее проведенными исследованиями [8–10] была установлена наиболее эффективная концентрация присадки в смазке: 10% мас.

Влияние традиционных (MoS_2 и графита) и новых (MoSe_2 , WSe_2 и УПТФЭ) присадок и их дисперсности на противоизносные и

противозадирные свойства смазки исследовали на ЧШМ в смазочной композиции масла МС-8 и литиевого мыла стеариновой кислоты (рис. 2). Установлено, что лучшими противозадирными свойствами обладают смазочные композиции, содержащие MoS_2 , WSe_2 и MoSe_2 , худшими — содержащие графит и УПТФЭ.

Зависимости влияния состава присадок и их концентрации на противоизносные и противозадирные свойства представляют собой полиномы второго и третьего порядка (значение аппроксимации — 0,98).

Смазочная композиция масла МС-8 и литиевого мыла стеариновой кислоты с добавкой 10% мас. УПТФЭ обладает лучшими противоизносными свойствами, а с добавкой 10% мас. графита — худшими.

В результате лабораторных испытаний опытных образцов смазок установлено, что введение различных присадок приводит к изменению их основных характеристик (табл. 3):

- температура каплепадения повышается со 182 до 194–200°C, что свидетельствует о повышении верхнего температурного предела работоспособности смазки;
- предел прочности на сдвиг увеличивается на 30–50% (исключение составляет смазка с УПТФЭ, введение которого не приводит к изменению предела прочности при 20°C, с повышением температуры от 20 до 80°C предел прочности изменяется в пределах погрешности метода), что характеризует повышение нагрузочного и температурного пределов работоспособности смазки;
- низкотемпературные свойства сохраняются (исключение составляет смазка с УПТФЭ: ее вязкость при –50°C в 2,6 раза выше, чем у смазочной композиции);
- коллоидная стабильность незначительно улучшается;
- адгезия возрастает, в большей степени при введении WSe_2 : в 2,3 раза.

Максимальное улучшение противоизносных свойств пластичных смазок обеспечивает УПТФЭ. Для улучшения противозадирных, реологических и физико-химических свойств

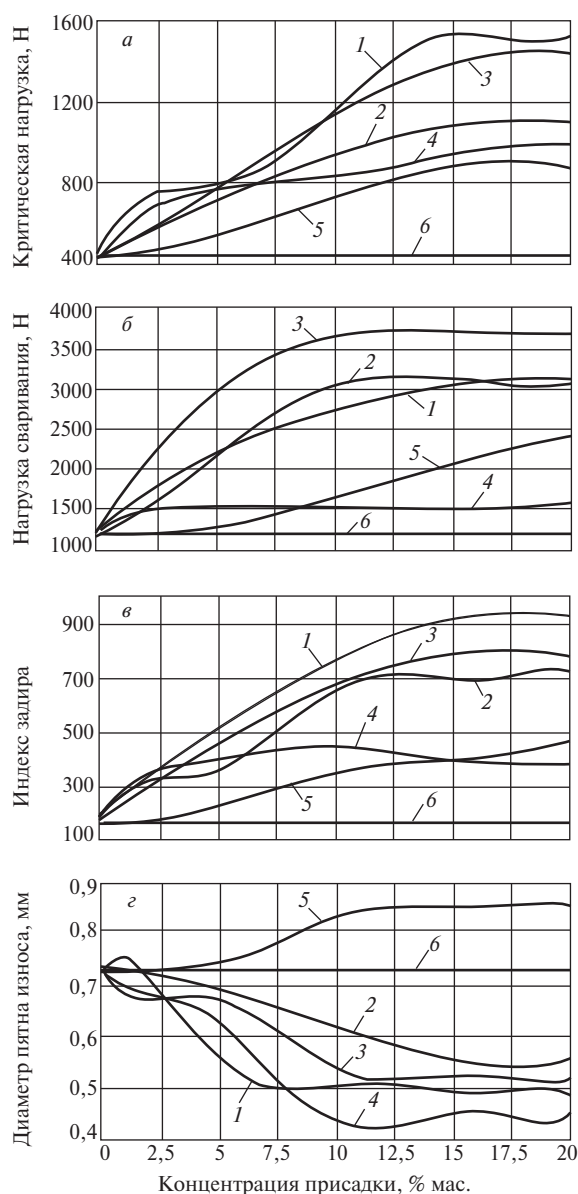


Рис. 2. Зависимости показателей противозадирных (а–в) и противоизносных (г) свойств смазочной композиции масла МС-8 и литиевого мыла стеариновой кислоты от концентрации в ней твердой присадки: 1 — MoS_2 ; 2 — MoSe_2 ; 3 — WSe_2 ; 4 — графита; 5 — УПТФЭ; 6 — без присадки

более эффективна добавка WSe_2 . Обе присадки были выбраны для дальнейших исследований с целью создания многоцелевой морозостойкой пластичной смазки.

Для сравнительной оценки влияния различных присадок дисперсностью 8–10 мкм на уровень противоизносных и противозадирных свойств смазки были приготовлены опытные образцы на основе смазочной композиции масла МС-8 и литиевого мыла стеариновой кислоты. Присадки вводили в концентрации 10% мас. Результаты исследований опытных образцов на ЧШМ приведены в табл. 4.

Как видно, наибольшее влияние на противозадирные свойства смазки оказывает WSe_2 , на противоизносные — УПТФЭ. Смазка, содержащая WSe_2 , превосходит смазки, содержащие графит, MoS_2 , MoSe_2 и УПТФЭ, по уровню противоизносных свойств (по критической нагрузке — в 1,3–1,4 раза; по нагрузке сваривания — в 1,2–2,2 раза; по индексу задира — в 1,2–2,5 раза) и не уступает им по уровню противоизносных свойств. Поэтому для дальнейшего исследования влияния размера частиц и комплексного применения твердых добавок были выбраны присадки WSe_2 и УПТФЭ.

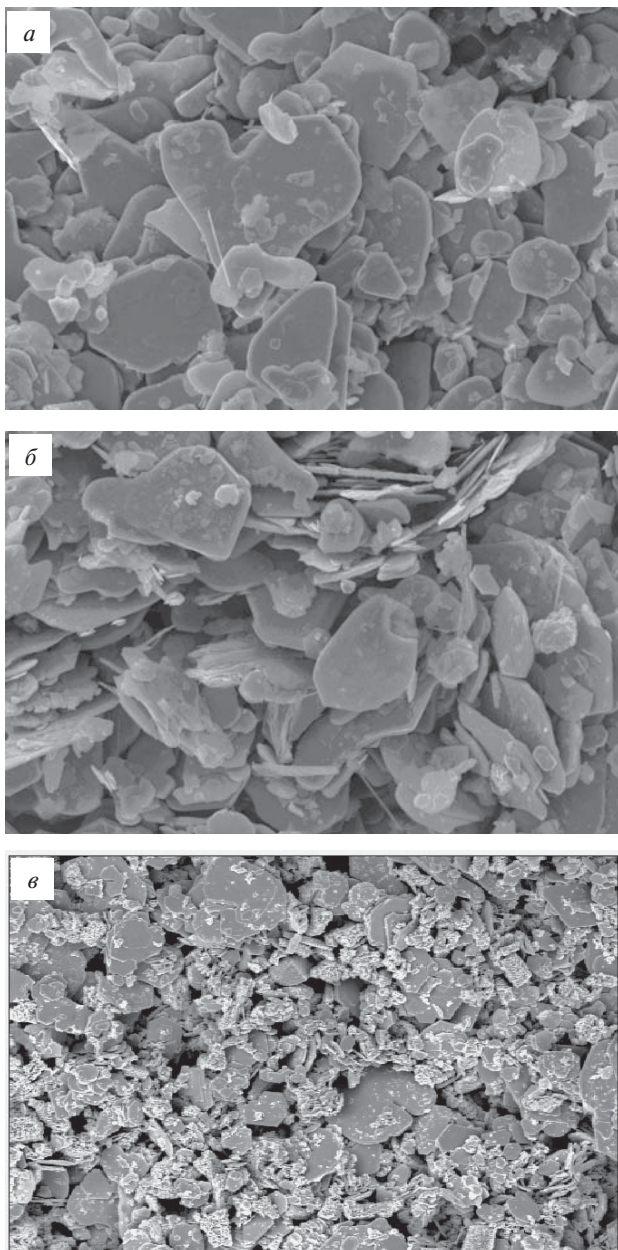
Влияние дисперсности твердых присадок на смазочные свойства пластичных смазок исследовано на примере WSe_2 как наиболее эффективной добавки. Опытные образцы были приготовлены на

Таблица 3

Смазочная композиция масла МС-8 и Li-мыла HSt с твердой добавкой (10% мас.)	Температура каплевания, °C	Предел прочности на сдвиг, Па			Вязкость при среднем градиенте скорости деформации $D=10 \text{ с}^{-1}$, Па·с		Коллоидная стабиль- ность, %	Адгезия, %
		при 20°C	при 50°C	при 80°C	при 20°C	при –50°C		
Без добавки	182	170	150	120	51	760	22,3	12,4
WSe_2	199	220	200	180	53	810	18,4	28,8
MoSe_2	200	210	210	200	51	780	20,5	26,7
MoS_2	198	220	220	200	50	780	18,2	19,0
УПТФЭ	194	160	180	180	61	2000	19,0	16,2

Таблица 4

Пластичная смазка с твердой добавкой	Диаметр пятна износа, мм	Критическая нагрузка, Н	Нагрузка сваривания, Н	Индекс задира
Без добавки	0,76	400	1260	200
WSe ₂	0,52	1120	3550	790
MoSe ₂	0,65	890	3160	680
Графит	0,83	790	1580	450
MoS ₂	0,52	1120	2820	710
УПТФЭ	0,44	790	1580	320

Рис. 3. Структура диселенида вольфрама. $\times 1000$:

a — исходный порошок (размер частиц 20–30 мкм); *б* — после измельчения в течение 3 мин в планетарной центробежной мельнице ПЦМ-6 (размер частиц 8–10 мкм); *в* — после ультразвукового измельчения (размер частиц <5 мкм)

основе нефтяного масла МС-8 и литиевого мыла стеариновой кислоты с добавкой WSe₂ различной дисперсности: <5, 8–10 и 20–30 мкм. Для достижения различной степени дисперсности WSe₂ исходный порошок измельчали в планетарной центробежной мельнице ПЦМ-6 и с помощью ультразвукового излучения. Структура WSe₂ различной дисперсности приведена на рис. 3.

Для оценки противоизносных и противозадирных свойств смазок было приготовлено 24 опытных образца, содержащих от 0 до 20% мас. WSe₂ различной дисперсности. Все образцы прошли испытания на ЧШМ по ГОСТ 9490. Результаты оценки приведены на рис. 4, *a–в*. Учитывая, что показатели смазочных свойств смазок, содержащих присадки дисперсностью 8–10 и 20–30 мкм, различаются незначительно, на рисунках представлены зависимости для смазок с присадкой WSe₂ дисперсностью <5 и 8–10 мкм.

По результатам оценки противоизносных и противозадирных свойств смазки на базе нефтяного масла МС-8, загущенного литиевым мылом стеариновой кислоты, в зависимости от концентрации и дисперсности присадки WSe₂ установлено, что введение в смазку до 20% мас. присадки дисперсностью 8–10 и 20–30 мкм не оказывает влияния на уровень противоизносных свойств и приводит к повышению уровня противозадирных свойств (критической нагрузки — в 2 раза, нагрузки сваривания — в 1,8 раза). Введение же в смазку до 20% мас. присадки дисперсностью <5 мкм приводит к повышению уровня ее противоизносных (в 1,4 раза) и противозадирных (критической нагрузки — в 3 раза, нагрузки сваривания — в 2,2 раза) свойств.

С помощью симплекс-метода (табличная модификация) решения задач линейного программирования [11–16] установлено

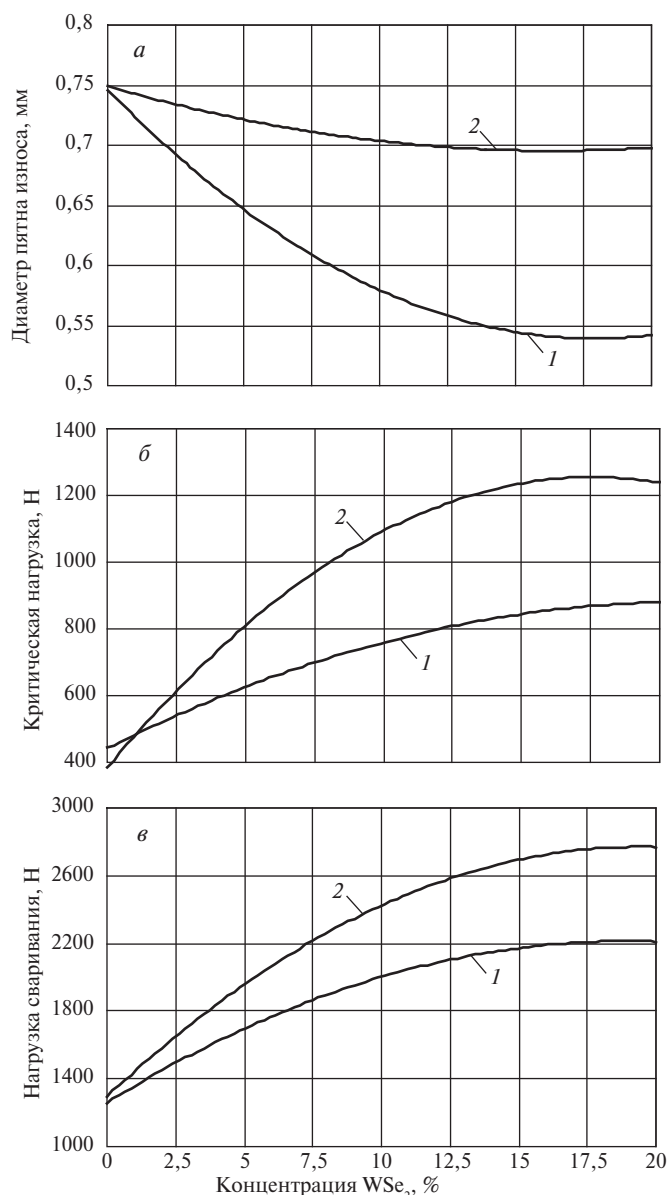


Рис. 4. Зависимость диаметра пятна износа (а), критической нагрузки (б) и нагрузки сваривания (в) от концентрации в смазке диселенида вольфрама разной дисперсности: 1 — 8–10 мкм; 2 — менее 5 мкм

оптимальное концентрационное соотношение в смазочной композиции масла МС-8 и литиевого мыла стеариновой кислоты перспективных присадок WSe_2 дисперсностью < 5 мкм и УПТФЭ, при котором обеспечивается заданный уровень низкотемпературных ($\eta_{-50^\circ C}$), противоизносных (P_k , P_c) и противоизносных ($D_{из}$) свойств разрабатываемой пластичной смазки (табл. 5).

Математическая модель решения поставленной задачи имеет вид:

целевая функция (ЦФ):

$$0,55X_1 + 0,44X_2 \rightarrow \min;$$

ограничения (огр.):

$$810X_1 + 2000X_2 \leq 1100; \quad (1)$$

$$1098X_1 + 774X_2 \geq 800; \quad (2)$$

$$3685X_1 + 1548X_2 \geq 2500; \quad (3)$$

граничные условия:

$$X_1 < 1, X_2 < 1;$$

$$X_1 > 0, X_2 > 0,$$

где X_1 , X_2 — доля соответственно WSe_2 и УПТФЭ.

Для получения решения в нормированном виде математическая модель дополнена ограничением:

$$X_1 + X_2 = 1.$$

Искомое отношение добавок $X_1:X_2 = 0,75:0,25$ обеспечивает наименьший диаметр пятна износа $D_{из} = 0,52$ мм при соблюдении ограничений:

$$\eta_{-50^\circ C}: 810 \cdot 0,75 + 2000 \cdot 0,25 = 1100 \leq 1100 \text{ Па}\cdot\text{с};$$

$$P_k: 1098 \cdot 0,75 + 774 \cdot 0,25 = 1017 > 800 \text{ Н};$$

$$P_c: 3685 \cdot 0,75 + 1548 \cdot 0,25 = 3150 > 2500 \text{ Н}.$$

Графическое решение задачи оптимизации смазочных и низкотемпературных свойств разрабатываемой смазки приведено на рис. 5. Область допустимых решений (ОДР) ограничена сторонами треугольника AML . В вершине A соотношения присадок соответствуют оптимальному значению целевой функции.

Таким образом, для получения многоцелевой морозостойкой пластичной смазки, обеспечивающей минимальный диаметр пятна износа на ЧШМ при заданных ограничениях показателей качества, необходимо противоизносную WSe_2 и противоизносную УПТФЭ присадки смешать в соотношении $0,75:0,25$. Оптимальное концентрационное соотношение WSe_2 и УПТФЭ в смазочной композиции масла МС-8 и литиевого мыла стеариновой кислоты — $7,5:2,5\%$ мас.

Сочетание различных антифрикционных добавок в одной композиции может обеспечить взаимное усиление их противоизносного и противоизносного

Таблица 5

Показатели	Противозадирная добавка (WSe ₂ – 10 %) X_1	Противоизносная добавка (УПТФЭ – 10 %) X_2	Элементы модели
Вязкость ($\eta_{-50^\circ\text{C}}$) эффективная при -50°C , Па·с	810	2000	Огр. (1)
Критическая нагрузка P_k , Н	1098	774	Огр. (2)
Нагрузка сваривания P_c , Н	3685	1548	Огр. (3)
Диаметр D_i пятна износа при осевой нагрузке 196 Н в течение 1 ч, мм	0,55	0,44	ЦФ

действия и более эффективное улучшение смазочных характеристик пластичной смазки, чем в случае индивидуального использования данных добавок. Такой синергический эффект смазочной способности использован ранее при разработке ряда антифрикционных смазочных материалов [17].

С целью установления возможности получения синергического эффекта были проведены дополнительные исследования на ЧШМ противоизносных и противозадириных свойств образцов смазок на основе масла МС-8, загущенного литиевым мылом стеариновой кислоты, с содержанием комплекса присадок WSe₂ дисперсностью < 5 мкм и УПТФЭ в различном концентрационном соотношении. Результаты исследования в сравнении с соответствующими данными для смазок Зимол, Литол-24 и ЦИАТИМ-201 приведены на рис. 6.

Как видно, при совместном применении WSe₂ и УПТФЭ в диапазоне концентрационных соотношений от 8:2 до 7,5:2,5 мас. проявляется синергический эффект, выражающийся в значительном улучшении противоизносных свойств смазки. При этом сохраняется высокий уровень противозадириных свойств.

Анализ зависимостей на рис. 6, б–г показывает, что противозадириные свойства образца смазки, содержащей 10% мас. индивидуальной присадки WSe₂, высокие. Так, критическая нагрузка P_k составляет 1100 Н, нагрузка

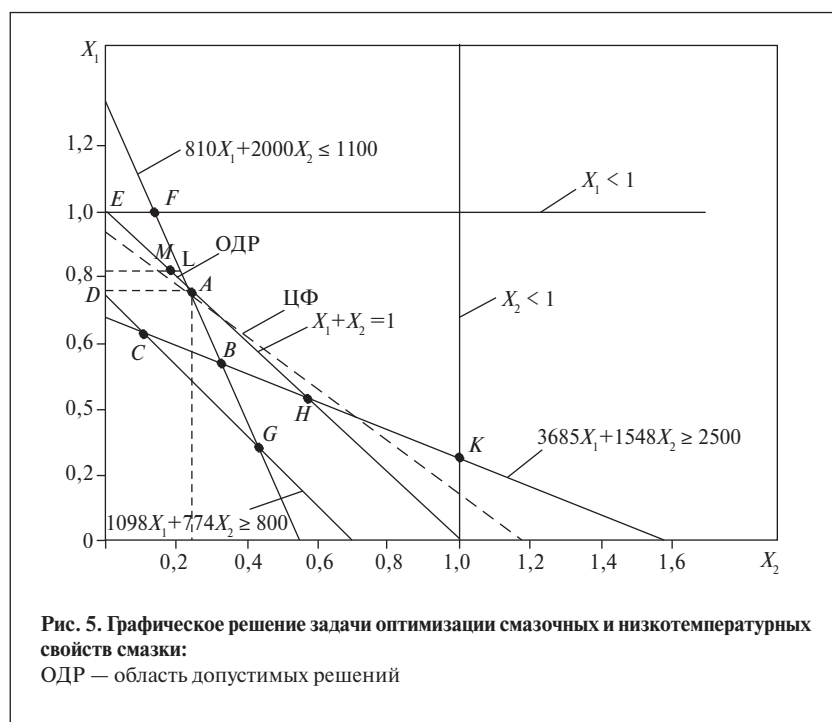
сваривания P_c — 3480 Н, что в 2,5 раза больше, чем для пластичной смазки без добавок, индекс задира Из > 700, т. е. в 4 раза больше, чем для смазки без добавок.

Противозадириные свойства смазочных композиций, содержащих комплекс присадок WSe₂ и УПТФЭ в диапазоне концентрационных соотношений от 8:2 до 7,5:2,5 мас., остаются на таком же высоком уровне, как и у смазочной композиции, содержащей только одну присадку WSe₂ в концентрации 10% мас. При этом увеличение концентрации УПТФЭ в комплексе до 3–5% мас. неэффективно.

Наблюдаемый синергический эффект, вероятно, можно объяснить следующим образом. При

совместном применении WSe₂ и УПТФЭ одновременно происходят два процесса: увеличение площади упрочненной поверхности контактируемых деталей в результате внедрения в дефекты структуры металла WSe₂ и снижение контактных напряжений в результате амортизирующего эффекта частиц УПТФЭ. При высоких (7–10% мас.) концентрациях присадки WSe₂ снижение ее концентрации не приводит к доминирующему уменьшению площади упрочненной поверхности, но введение УПТФЭ, даже в небольших концентрациях, приводит к некоторому снижению контактных напряжений на трущихся поверхностях. При концентрации WSe₂ ниже 7% прочность пленки снижается более интенсивно, что не может быть компенсировано УПТФЭ за счет амортизационного эффекта при увеличении его концентрации. Это подтверждается, отчасти, тем, что оптимальная концентрация WSe₂ в смазке, установленная экспериментально, составляет 10% мас.

Для сравнительной оценки новой смазки с аналогами



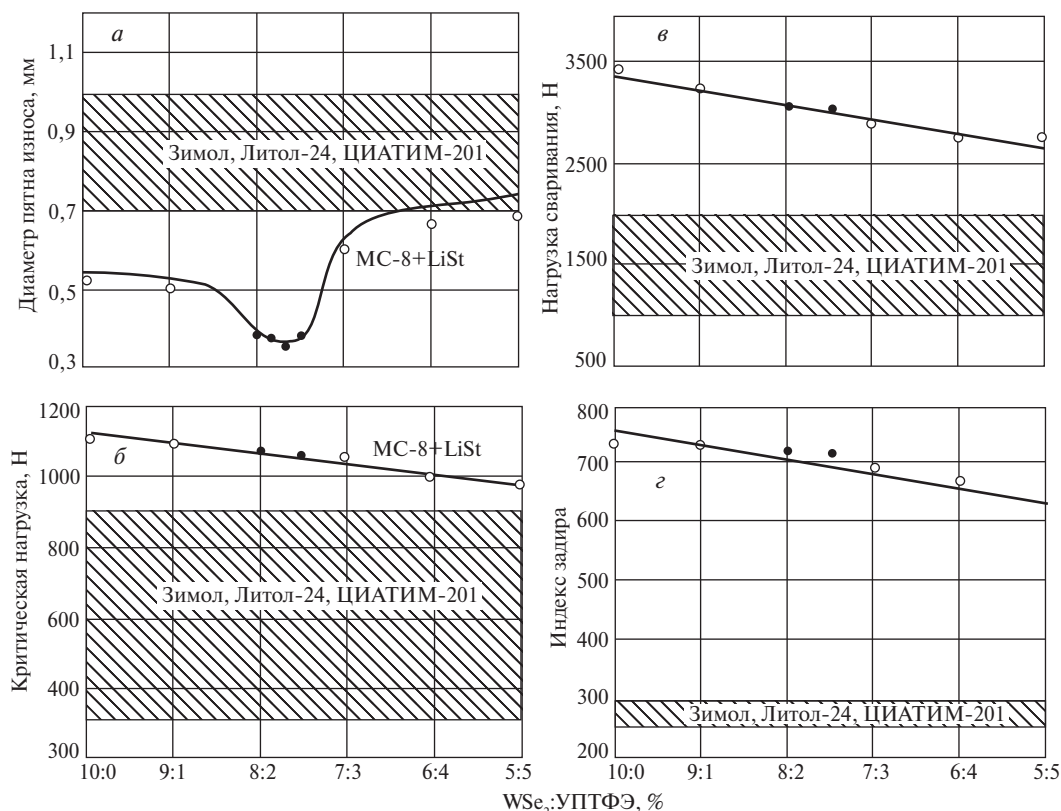


Рис. 6. Зависимости показателей противоизносных (а) и противозадирных (б–г) свойств смазки на основе масла МС-8 и литиевого мыла стеариновой кислоты от концентрационного соотношения в ней добавок WS₂ и УПТФЭ

(ЦИАТИМ-201 и зимол) по уровню пусковых свойств совместно с ОАО «ВНИИ НП» проведены исследования на стенде МП-1 при температуре -60°C . Как следует из результатов исследований (табл. 6), разработанная смазка по уровню пусковых свойств при температуре -60°C не уступает товарной низкотемпературной смазке ЦИАТИМ-201 и превосходит смазку зимол в 4,3 раза.

На основе результатов исследований разработаны технические требования к многоцелевой морозостойкой пластичной смазке для наземной техники. Новая смазка удовлетворяет следующим требованиям:

- имеет широкий температурный диапазон применения — от -60 до 150°C ;
- превосходит смазки Литол-24 и ЦИАТИМ-201, а также аналог — смазку зимол по уровню

противоизносных свойств в 1,8–3,2 раза, по уровню противозадириных свойств — в 1,2–3,9 раза, по уровню низкотемпературных свойств — в 1,2–2,3 раза;

- не уступает отечественным и зарубежным аналогам по остальным показателям эксплуатационных свойств.

В целях организации промышленного производства многоцелевой морозостойкой смазки зимол-С 25 ГосНИИ Минобороны России совместно с ООО «ПКФ «РУСМА» (г. Санкт-Петербург) разработали ТУ 0254-

046-46977243–2006 на эту смазку. Результаты испытаний новой смазки в сравнении с аналогами по комплексу методов квалификационной оценки антифрикционных смазок общего назначения (в том числе многоцелевых и морозостойких) показали ее преимущества по противоизносным, противозадириным и низкотемпературным свойствам.

Таким образом, в результате исследований обоснованы технические требования к многоцелевой морозостойкой смазке для наземной техники, реализованные

Таблица 6

Смазка	Момент при -60°C , мН·м	
	пусковой $M_{\text{п}}$	установившийся $M_{\text{уст}}$
Новая	3,8	0,98
ЦИАТИМ-201	4,5	1,5
Зимол	16,5	11,5

при создании пластичной смазки следующего состава: дисперсионная среда — нефтяное масло МС-8 (76,5–80,5%); дисперсная фаза — литиевое мыло стеариновой или 12-оксистеариновой кислоты (10–13%); твердые присадки — диселенид вольфрама (7,5–8%) и ультрадисперсный политетрафторэтилен (2–2,5%).

Применение литиевого мыла стеариновой или 12-оксистеариновой кислоты обеспечило смазочной композиции хорошие реологические свойства и высокую приемистость к противозадирным присадкам. Введение в смазку комплекса твердых присадок различного механизма действия при-

вело к синергическому эффекту повышения уровня ее смазочных свойств.

Разработанная смазка обеспечена отечественными сырьевыми и производственными ресурсами. Она рекомендована для дальнейших эксплуатационных испытаний и позволит заменить 13 марок отечественных пластичных смазок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синецын В. В. Пластичные смазки в СССР. Ассортимент. — М.: Химия, 1979. — С. 20–25.
2. Школьников В. М. Топливо, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. — М.: ИЦ «Техинформ», 1999. — С. 173–180.
3. Чулков П. В., Чулков И. П. Смазки и специальные жидкости для транспортной техники. Справочник. — М.: Воениздат, 2001. — С. 64–72.
4. Гришин Н. Н., Шибряев С. Б., Прокопьев И. А. и др. Химмотология пластичных смазок. — М.: ГАНГ им. И. М. Губкина, 1994. — С. 7–10.
5. Синецын В. В. Подбор и применение пластичных смазок. — М.: Химия, 1974. — С. 48–55.
6. Прокопьев И. А., Викторова Ю. С., Гришин Н. Н. Пластичные смазки для автомобильной техники. Справочник, изд 3-е, перераб. и доп. — М.: Гралия М, 2005. — С. 5–8.
7. Синецын В. В., Гришин Н. Н., Лендвел И. В. и др. — В кн.: Проблемы адаптирования автомобилей к суровым климатическим условиям Севера и Сибири. — Тюмень: Тюменский инженерный институт, 1982. — С. 140–147.
8. Фукс И. Г. Добавки к пластичным смазкам. — М.: Химия, 1982. — С. 84–89.
9. Брейтуэйт Е. Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия. — М.: Химия, 1967. — С. 246–269.
10. Сентюрихина Л. Н., Опарина Е. М. Твердые дисульфидомолибденовые смазки. — М.: Химия, 1968. — С. 54–63.
11. Сокуренок Ю. А., Курицкий Б. Я. и др. Решение задач оптимизации в управлении машиностроительным производством. — М.: Машиностроение, 1976. — С. 72–81.
12. Курицкий Б. Я., Сокуренок Ю. А., Персяков В. В. Оптимальное планирование машиностроительного производства на основе пакетов прикладных программ. — М.: Машиностроение, 1981. — С. 64–69.
13. Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1986. — С. 176–189.
14. Подиновский В. В. Методы многокритериальной оптимизации. — М.: 1971. — С. 134–156.
15. Наумова Н. И. Теория игр и векторная оптимизация. Конспект лекций. — Л.: ЛГУ, 1986. — С. 73–79.
16. Кафаров В. В. Моделирование химических процессов. — М.: Знание, 1968. — С. 87–96.
17. Виноградова И. Э. Противозадирные присадки к маслам. — М.: Химия, 1972. — С. 48–54.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга является практическим руководством и для нефтесбытовых предприятий, и для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также будет полезна широкому кругу инженерно-технических работников, аспирантам и студентам вузов и техникумов

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

С. А. Карпов, Б. Х. Борзаев, В. М. Капустин

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Влияние неонов на низкотемпературные свойства спиртобензиновых топлив

Одной из основных проблем использования этанола в качестве октаноповышающего компонента автомобильных бензинов является низкая физическая стабильность спиртобензиновых топлив при низких температурах. Есть несколько способов решения этой проблемы. В мировой практике в спиртобензиновую смесь добавляют в качестве стабилизатора высшие спирты. Но этот способ экономически не выгоден из-за высокой себестоимости такого стабилизатора. Последний должен не только быть относительно недорогим, но и отвечать современным экологическим требованиям.

Кроме того, современные автомобильные бензины должны обладать моющими свойствами. Для улучшения этих свойств в бензин вводят специальные присадки, содержащие в качестве активного компонента поверхностно-активные вещества (ПАВ). Но, как известно, ПАВ можно использовать и в качестве стабилизаторов спиртобензиновых смесей [1]. Таким образом, можно предположить, что ПАВ, используемые в качестве основного компонента моющих присадок, могут не только повышать моющую способность автомобильного бензина, но и улучшать стабильность этанолсодержащих топлив при низких температурах.

Рассмотрим влияние неонов класса АФ на низкотемпературные свойства спиртобензиновых смесей, получаемых на базе

бензинов риформинга и прямой перегонки, а также их смесей.

Обоснование выбора бензиновых компонентов и типов неонов

Выбор бензиновых компонентов проводили на основе литературных данных о взаимодействии спиртов с углеводородами различных классов. Известно, что углеводороды парафинового ряда обладают наихудшей растворяющей способностью и наилучшей приемистостью к спиртам, а ароматические углеводороды, напротив, лучше других углеводородов растворяют спирты. Однако при добавлении спиртов прирост октанового числа бензина минимальный [2]. Выбранный для исследований прямогонный бензин состоял на 80,9% мас. из парафиновых углеводородов, а бензин риформинга — на 61,2% мас. из соединений ароматического ряда. Среди компонентов товарных бензинов эти бензины соответствовали крайним случаям растворимости в них спиртов. Следует отметить, что бензины прямой перегонки и риформинга составляют основную долю бензинового фонда России.

Выбор оксиэтилированных алкилфенолов (неонов) в качестве ПАВ основан на их взаимной растворимости как с этанолом, так и с углеводородами (бензином). Эти ПАВ являются водомаслорастворимыми и применяются в основном в системах нефтепродукт — вода, в данном случае — в системе бензин — спирт — вода. Вводимые в нерастворимые не-

фтепродукты ПАВ как диспергирующие присадки способны удерживать их в коллоидном состоянии, препятствуя коагуляции и осаждению [3].

По степени воздействия на организм человека неоны АФ-9-6, АФ-9-8, АФ-9-9, АФ-9-10 и АФ-9-12 относятся, согласно ГОСТ 12.1.007–76, к умеренно опасным веществам (3-й класс опасности) [4]. В РФ они являются продуктами многотоннажного нефтехимического производства. Одной из причин выбора этих ПАВ было наличие их в составе современных моющих присадок к автомобильным бензинам [5]. Моющие свойства присадок основаны на их способности радикально изменять свойства поверхности раздела фаз. Значительно снижая поверхностное натяжение на межфазной границе твердое тело — жидкость, они способствуют реализации фазовых переходов и развитию новых поверхностей раздела фаз.

Для исследования влияния неонов на низкотемпературные свойства бензинов были составлены их композиции с этанолом (табл. 1). Полученные композиционные добавки смешивали с бензином и получали топливные смеси, состав которых приведен в табл. 2.

Для определения зависимости стабилизирующего действия добавок от содержания в бензине ароматических и *n*-парафиновых углеводородов был приготовлен базовый бензин, состоящий из смеси бензинов прямой перегонки и риформинга (табл. 3).

Таблица 1

Композиционная добавка	Состав, % мас.	
	этанол	неонол
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	80	20

Таблица 2

Топливная смесь	Состав, % мас.	
	бензин	добавка
1	95	5
2	90	10
3	80	20

Таблица 3

Базовый бензин	Состав, % мас.	
	бензин прямой перегонки	бензин риформинга
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50

Влияние неонолов на низкотемпературные свойства смесей отдельных компонентов бензина с этанолом

Для исследования влияния неонолов на низкотемпературные свойства спиртобензиновых смесей в отдельные компоненты бензинов добавляли смеси этанола и ПАВ. Каждое ПАВ добавляли в спирт в разных концентрациях, а полученную добавку, в свою очередь, в разных концентрациях вводили в бензин. Полученные топливные смеси охлаждали при помощи криостата. Помутнение смеси означало начало нарушения ее фазовой стабильности. При дальнейшем понижении температуры смесь расслаивалась, в некоторых случаях расслоение происходило сразу.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости температуры помутнения бензиноэтанольных смесей от содержания в них неонолов.

В соответствии с современной нормой квалификационной оценки фазовой стабильности автомобильных бензинов температура

помутнения бензинов зимнего вида не должна превышать -25°C , для бензинов летнего вида она не должна быть выше -5°C [6].

Разработка спиртобензиновых топлив с улучшенными низкотемпературными и моющими свойствами

Из приведенных результатов исследований видно, что добавки неонолов в смеси с этанолом в

бензины разной химической природы — прямогонный и риформат в разной степени влияют на фазовую стабильность получаемых спиртобензиновых композиций. Поэтому в дальнейшем было исследовано их влияние на смеси бензинов.

Вначале на основе базовых бензинов (см. табл. 3) были приготовлены спиртобензиновые смеси с разным содержанием спирта

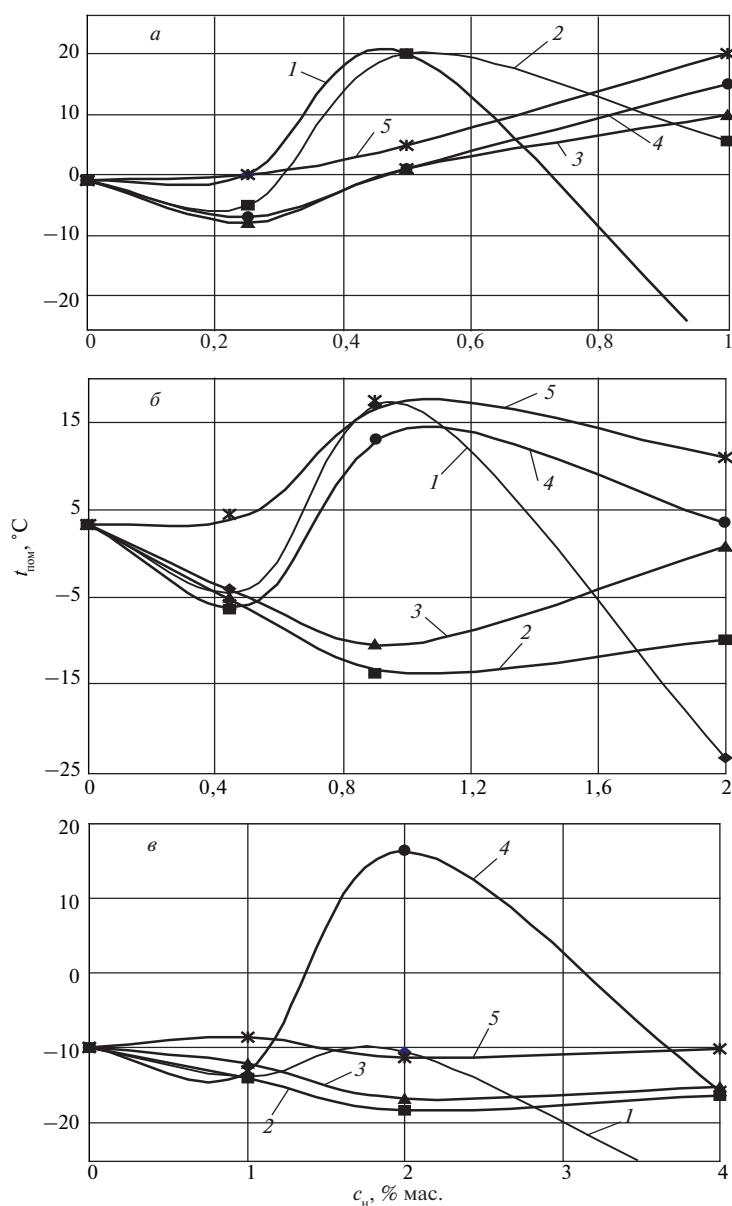


Рис. 1. Зависимость температуры $t_{\text{пом}}$ помутнения прямогонного бензина с добавкой 5 (а), 10 (б) и 20% мас. (в) этанола с неонолом от содержания $c_{\text{эт}}$ в добавке неонола: 1 — АФ-9-6; 2 — АФ-9-8; 3 — АФ-9-9; 4 — АФ-9-10; 5 — АФ-9-12

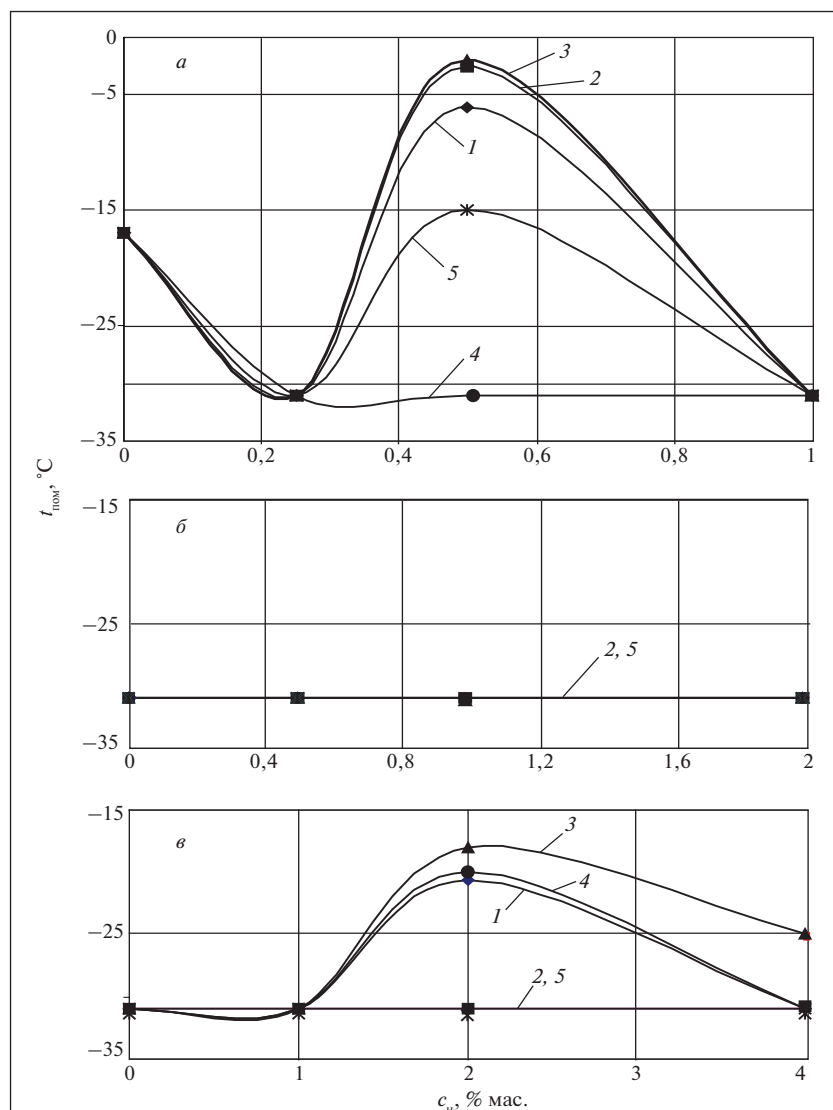


Рис. 2. Зависимость температуры $t_{\text{пом}}$ помутнения бензина реформинга с добавкой 5 (а), 10 (б) и 20% мас. (в) этанола с неонолом от содержания c_n в добавке неонولا: 1 — АФ-9-6; 2 — АФ-9-8; 3 — АФ-9-9; 4 — АФ-9-10; 5 — АФ-9-12

без ПАВ и исследовано влияние на температуру помутнения этих смесей содержания бензина реформинга в базовом бензине.

Как видно из рис. 3, температура помутнения спиртобензиновой смеси с увеличением в ней доли бензина реформинга снижается. Это объясняется высоким содержанием в последнем ароматических углеводородов, в которых спирты растворяются лучше, чем в *n*-парафиновых углеводородах, из которых на 45% состоит прямогонный бензин. Видно также, что чем больше содержание спирта в бензине, тем при более низких темпе-

ратурах сохраняется стабильность спиртобензиновой смеси.

Далее исследовали влияние добавок смеси этанола с ПАВ. Составы добавок и количества их в бензине приведены соответственно в табл. 1 и 2, составы базовых бензинов, в которые вводили добавки, — в табл. 3.

На рис. 4 показано влияние наиболее эффективного неонола — АФ-9-6 на температуру помутнения спиртобензиновых смесей от содержания в базовом бензине реформата.

Присутствие в спиртобензиновой смеси неонола АФ-9-6 во всех исследуемых концентрациях способствует понижению ее температуры помутнения по сравнению с температурой помутнения смеси, содержащей этанол без ПАВ (см. рис. 3), что свидетельствует о высокой эффективности этого неонола.

Результаты исследований менее эффективных марок неонолов — АФ-9-8, АФ-9-9, АФ-9-10 и АФ-9-12 приведены соответственно в табл. 4–7.

Из полученных данных следует, что наиболее универсальной добавкой является неонол АФ-9-6. Он эффективно действует при любых концентрациях в бензине. Остальные неонолы по эффективности можно расположить в ряд:

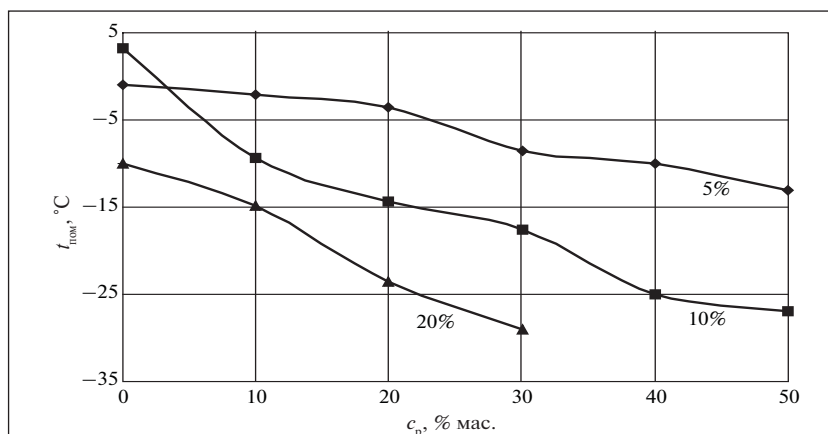
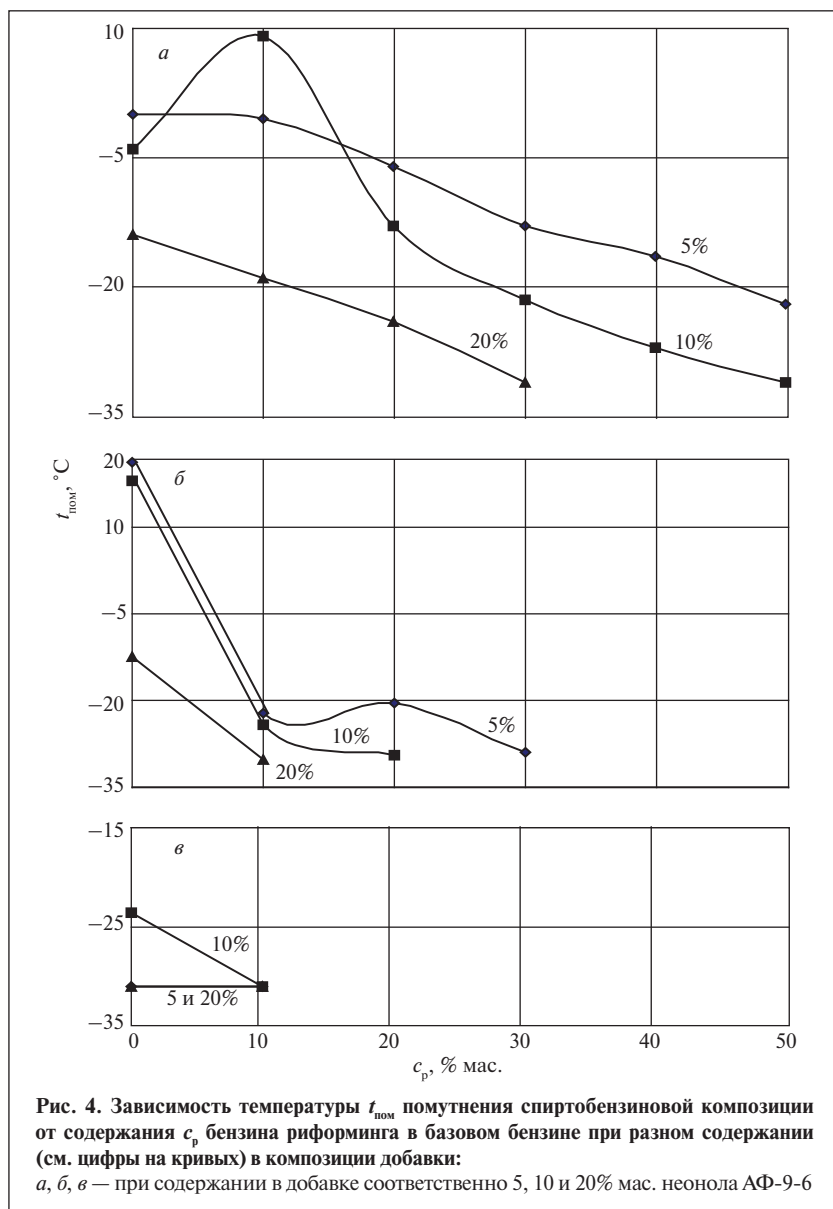


Рис. 3. Зависимость температуры $t_{\text{пом}}$ помутнения спиртобензиновой смеси от содержания c_p бензина реформинга в базовом бензине при разном содержании (см. цифры на кривых) в смеси этанола



АФ-9-6 > АФ-9-8 > АФ-9-9 >
> АФ-9-10 > АФ-9-12

Предположим, что такое поведение неонов связано с длиной углеводородного радикала в их молекуле и ее влиянием на строение ассоциатов. Возможно, при меньшей длине радикала образование ассоциатов упрощается, при большей — затрудняется.

Результаты исследований показывают, что с увеличением содержания реформата до 20% мас. температура помутнения повышается. В этом случае возможно возникновение молекулярных

комплексов производных моноалкилфенолов с ароматическими составляющими бензинов. Дальнейшее увеличение содержания реформата ведет к снижению температуры помутнения.

На приведенных на рисунках зависимостях для большей части композиций можно выделить два участка:

- при содержании реформата менее 20% мас.: характер зависимостей экстремальный или полиэкстремальный, что позволяет предполагать межмолекулярные взаимодействия;

- при содержании реформата более 20% мас.: характер зависимостей монотонный, что, возможно, связано с равномерным распределением при указанном содержании реформата всех компонентов (углеводородов, спирта, ПАВ, воды) в объеме, вследствие чего вероятность образования центров кристаллизации снижается.

Такое поведение неонов можно объяснить солюбилизацией в системе бензин — спирт + вода, что нежелательно. Способность к солюбилизации возрастает с увеличением длины углеводородного радикала в молекулах неонов ряда и с увеличением концентрации мицелл в растворе. В мицеллах неионогенных ПАВ солюбилизир-

Таблица 4

Спиртобензиновая смесь с содержанием, % мас.		Температура помутнения (°C) смеси при содержании в базовом бензине реформата, % мас.				
неонولا АФ-9-8	этанола	10	20	30	40	50
0	5	4	-3,5	-8,5	-10	-13,1
0,25	4,75	-1,5	-6	-11,5	-16,5	-23
0,5	4,5	-22,2	-21	-22,5	-27,5	-31
1	4	-20	-31	-31	-31	-31
0	10	-9,4	-14,4	-17,5	-25	-27
0,5	9,5	5,5	-13	-20,8	-26,9	-31
1	9	-18,9	-25,3	-31	-31	-31
2	8	-31	-27,8	-31	-31	-31
0	20	-14,8	-23,5	-29	-31	-31
1	19	-18	-24	-31	-31	-31
2	18	-27,2	-31	-31	-31	-31
4	16	-28	-31	-31	-31	-31

Таблица 5

Спиртобензиновая смесь с содержанием, % мас.		Температура помутнения (°C) смеси при содержании в базовом бензине риформата, % мас.				
неонола АФ-9-9	этанол	10	20	30	40	50
0	5	4	–3,5	–8,5	–10	–13,1
0,25	4,75	–1,5	–6	–9,5	–15	–23
0,5	4,5	–27	–20,5	–24	–25,7	–31
1	4	–6	–31	–31	–31	–31
0	10	–9,4	–14,4	–17,5	–25	–27
0,5	9,5	–4,8	–11	–18	–24,2	–30
1	9	–17	–22,9	–29,1	–31	–31
2	8	–31	–22,1	–31	–31	–31
0	20	–14,8	–23,5	–29	–31	–31
1	19	–17	–24	–30,3	–30,5	–31
2	18	–26	–31	–31	–31	–31
4	16	–28	–31	–31	–31	–31

Таблица 6

Спиртобензиновая смесь с содержанием, % мас.		Температура помутнения (°C) смеси при содержании в базовом бензине риформата, % мас.				
неонола АФ-9-10	этанол	10	20	30	40	50
0	5	4	–3,5	–8,5	–10	–13,1
0,25	4,75	6,5	–6	–8,5	–15	–17
0,5	4,5	–31	–19,5	–23,5	–26,8	–31
1	4	–5	–20,1	–31	–31	–31
0	10	–9,4	–14,4	–17,5	–25	–27
0,5	9,5	–5	–11	–19	–24,7	–30
1	9	–15	–22	–28,8	–31	–31
2	8	–23	–31	–31	–31	–31
0	20	–14,8	–23,5	–29	–31	–31
1	19	–9,5	–23,5	–31	–25,1	–31
2	18	–25	–31	–31	–31	–31
4	16	–25	–30,4	–31	–31	–31

Таблица 7

Спиртобензиновая смесь с содержанием, % мас.		Температура помутнения (°C) смеси при содержании в базовом бензине риформата, % мас.				
неонола АФ-9-12	этанол	10	20	30	40	50
0	5	4	–3,5	–8,5	–10	–13,1
0,25	4,75	–4	–6	–7,5	–11	–13,5
0,5	4,5	–31	–19,5	–22,9	–24	–26,8
1	4	9	–0,5	–25,4	–27,8	–27,8
0	10	–9,4	–14,4	–17,5	–25	–27
0,5	9,5	–2,5	–6	–14,5	–18,5	–26,8
1	9	–12,2	–17,5	–22,5	–31	–31
2	8	–2	–24,5	–26	–28	–28
0	20	–14,8	–23,5	–29	–31	–31
1	19	–12,6	–22	–29	–31	–31
2	18	–22	–31	–31	–31	–31
4	16	–21	–25	–27,5	–29,2	–29,2

рованные вещества могут размещаться как во внутренней, так и во внешней сферах. Этим обусловлена более высокая солубилизирующая

способность у неионогенных ПАВ по сравнению с ионогенными [7, 8], что подтверждает правильность выбора ПАВ класса АФ.

Постепенное увеличение концентрации ПАВ приводит в определенный момент к резким изменениям механических свойств системы. Возникают вязкие, гелеобразные фазы, так называемые мезофазы (ассоциаты), или жидкие кристаллы. С увеличением содержания воды возникает несколько типов ассоциатов, причем концентрированные растворы имеют, вероятно, слоистую структуру [8].

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Предлагаемые добавки снижают температуру помутнения спиртобензиновых смесей во всех случаях, но с разной эффективностью.

2. Определены оптимальные соотношения бензина и смеси этанола с ПАВ, при которых спиртобензиновая смесь имеет улучшенные низкотемпературные свойства.

3. С увеличением содержания риформата до 10% мас. температура помутнения понижается, вероятно, вследствие того, что смесь в результате мицеллообразования становится более стабильной. По-видимому, центрами мицелл являются частицы воды, что обеспечивает изолированность последних друг от друга и затрудняет их кристаллизацию.

4. С дальнейшим увеличением содержания риформата до 20% мас. система дестабилизируется (увеличивается температура помутнения). Возможно, при обращении мицелл происходит высвобождение воды, которая образует центры кристаллизации.

5. В качестве фазовых стабилизаторов из исследованных неонолов наиболее эффективен неонол АФ-9-6, наименее — неонол АФ-9-12. По-видимому, большая длина углеводородного радикала в молекуле неонола при образовании мицелл приводит к появлению громоздких малоподвижных агрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онойченко С. Н., Емельянов В. Е., Богомолова Н. В., и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2003. — №2. — С. 32–36.
2. Даниленко Т. В. Канд. дис. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005.
3. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества свойства и применение. — Л.: Химия, 1975. — 248 с.
4. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Справочник. — Л.: Химия, 1979. — 376 с.
5. Данилов А. М. Присадки и добавки: улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. — М.: Химия, 1996. — 232 с.
6. Шпак В. С., Шаповалов О. И., Исаков В. Б. Перспективы применения оксигенатных биотоплив из возобновляемых источников сырья. — М.: Химия, 1988. — 356 с.
7. Кеслер М. Ю., Зайцев А. Л. Сольвафобные эффекты. — Л.: Химия, 1989. — С. 189–191.
8. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. — С.-Пб.: Химия, 1992. — С. 280, 102.

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.

Эффективность ингибиторов при высокотемпературном каталитическом окислении углеводородных масел

Исследована эффективность различных ингибиторов в минеральных и синтетическом базовых маслах в условиях высокотемпературного каталитического окисления.

Установлено, что в минеральных маслах все исследованные ингибиторы лишь замедляют реакцию окисления, а в синтетическом масле три из исследованных ингибиторов полностью ее прекращают.

Определены коэффициенты эффективности ингибиторов для различных базовых масел.

Стабильность свойств смазочных масел при эксплуатации в теплонапряженных газотурбинных двигателях (ГТД), используемых в качестве приводов газоперекачивающих агрегатов (ГПА), определяется термоокислительной стабильностью масел в условиях высокотемпературного каталитического окисления (ВКО), которая во многом зависит от эффективности ингибиторов окисления в их составе.

Теоретические основы процессов окисления углеводородов заложены Н. Н. Семёновым, который создал теорию медленных цепных разветвленных реакций, объяснившую особенности этих процессов [1]. Позже рядом авторов путем теоретических и экспериментальных исследований [2–5] были выяснены особенности действия ингибиторов на цепные вырожденно разветвленные реакции. В работе [5] оценка эффективности ингибиторов проведена с позиций химической кинетики: по отношению констант скоростей соответствующих химических реакций.

На практике эффективность ингибиторов определяют следующим образом. В модельную систему (индивидуальный углево-

дород или очищенную нефтяную фракцию) вводят ингибитор и в стандартных условиях проводят окисление. Эффективность ингибитора характеризуют абсолютной величиной индукционного периода или его отношением к индукционному периоду какого-либо ингибитора, взятого за образец. Для определения индукционного периода необходимо снять кинетическую кривую окисления, однако эта работа достаточно трудоемкая.

В работе [6] предложено антиокислительную эффективность $\mathcal{E}$ (%) ингибиторов в моторных маслах оценивать по формуле

$$\mathcal{E} = \left(\frac{ОПМ' - ОПМ''}{ОПМ'} \right) 100,$$

где $ОПМ'$, $ОПМ''$ — обобщенный показатель для масла соответственно без антиокислителя и с антиокислителем.

Обобщенный показатель масла рассчитывают по формуле

$$ОПМ = \Delta v_{40} D,$$

где Δv_{40} — относительный прирост вязкости при 40°C, %; D — оптическая плотность масла после окисления.

Фактически $ОПМ$ косвенно характеризует образование в масле продуктов окисления.

Эффективность ингибиторов окисления в минеральных маслах определяется не только строением их молекул и реакционной способностью содержащихся в них радикалов, но и структурно-групповым составом базовых масел, а также условиями окисления.

Высокотемпературное каталитическое окисление (ВКО) смазочных масел в лабораторных условиях в наибольшей степени соответствует реальным условиям их эксплуатации в системах смазки ГТД. В связи с этим эффективность ингибиторов окисления в смазочных маслах для ГТД целесообразно оценивать в условиях ВКО. При этом для ее количественной оценки следует использовать не величину индукционного периода, а постоянную скорость $v_{ок}$ окисления, которая в присутствии катализатора и при высокой температуре проведения испытания практически равна количеству $C_{>CO}$ образующихся продуктов окисления за фиксированный промежуток времени. При использовании для оценки эффективности ингибиторов зависимости постоянной скорости окисления от концентрации ингибитора возможна также оценка различия механизмов ингибирования [7].

Ингибитор окисления	Коэффициент $K_{эф}$ эффективности ингибитора в базовом масле		
	средневязком ($v_{100} = 5 \text{ мм}^2/\text{с}$)	МС-8	ПАОМ-4
1	0,09	0,16	0,58
2	0,19	0,28	0,91
3	0,72	0,93	1
4	0,15	0,78	1
5	0,45	0,80	0,39
6	—	0,68	0,27

Нами исследована эффективность широко применяемых аминных и фенольных ингибиторов окисления в различных базовых маслах: минеральном средневязком — основе турбинного масла Тп-22с; МС-8 и синтетическом ПАОМ-4.

Окисление смазочных масел проводили в стальных чашечках на приборе Папок-«Р» при температуре 180°C в течение 3 ч. Этот прибор снабжен простейшим терморегулятором, поддерживающим температуру нагревательного диска с точностью $\pm 3^\circ$. Стальные чашки перед испытанием зачищали мелкозернистой наждачной бумагой. Содержание продуктов окисления в смазочных маслах определяли методом ИК-спектроскопии по интегральной площади поглощения в области длин волн $1645\text{--}1825 \text{ см}^{-1}$ на дифференциальном спектре, полученном вычитанием ИК-спектра неокисленного масла из ИК-спектра окисленного масла. Окисленные масла перед снятием ИК-спектра не фильтровали.

Эффективность ингибиторов окисления оценивали по изменению в масле количества образующихся продуктов окисления после введения в него ингибитора в разной концентрации. Количественно коэффициент эффективности определяли по формуле

$$K_{эф} = \frac{C'_{>co} - C''_{>co}}{C'_{>co}},$$

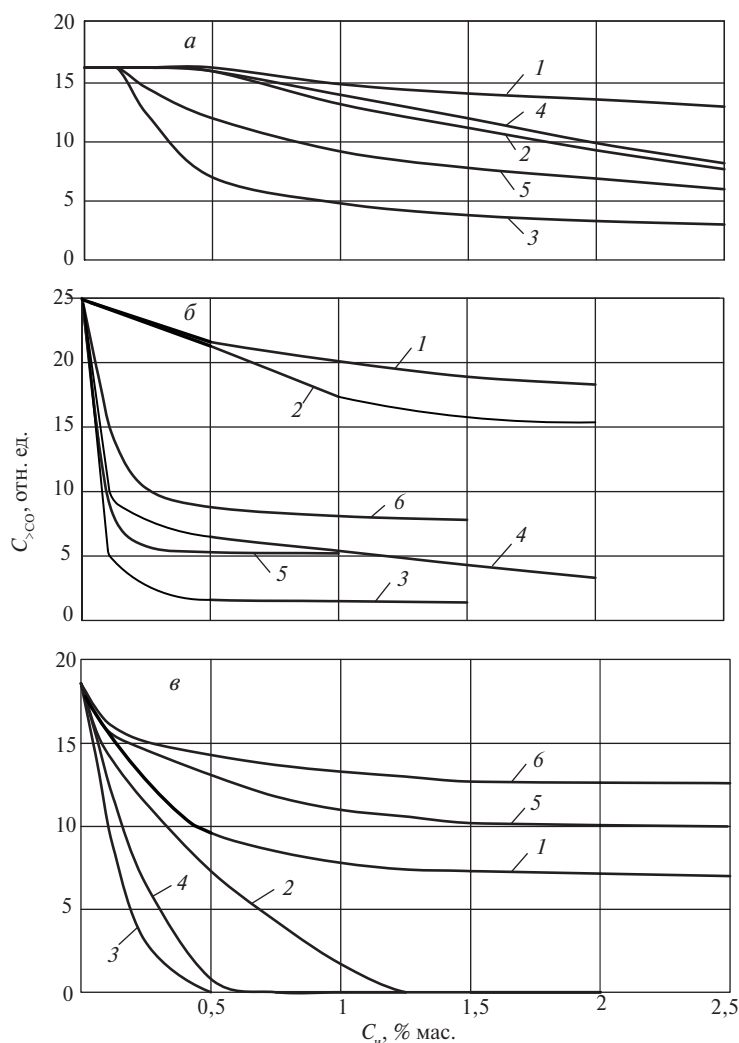
где $C'_{>co}$, $C''_{>co}$ — количество продуктов окисления, образовав-

шихся в масле соответственно без ингибитора и с ингибитором, отн. ед. поглощения.

Сравнение действия различных ингибиторов проводили по $K_{эф}$ (см. таблицу), определенному

при концентрации ингибитора в масле, равной 1% мас. Чем больше $K_{эф}$, тем эффективнее ингибитор снижает скорость окисления углеводородов масла. При $K_{эф} = 1$ реакция окисления прекращается.

Как видно из таблицы, все испытанные ингибиторы существенно отличаются друг от друга по $K_{эф}$ и условно могут быть разбиты на три группы. Первую группу представляет ингибитор 3, эффективно тормозящий окисление как в минеральных, так и в синтетическом базовых маслах, вторую — ингибиторы 1, 2 и 4, наиболее активные в



Влияние концентрации $C_{и}$ ингибитора на скорость $C_{>co}$ окисления базового масла: а — средневязкого минерального; б — минерального МС-8; в — синтетического ПАОМ-4; номера кривых соответствуют номерам исследуемых ингибиторов (см. таблицу)

синтетическом и неактивные в минеральных базовых маслах, третью — ингибиторы, наиболее активные в минеральных и менее активные в синтетическом базовых маслах.

Следует отметить, что относящийся ко второй группе ингибитор 4, будучи неактивным ($K_{эф} = 0,15$) в средневязком минеральном масле, проявляет активность в высокоочищенном депарафинированном масле МС-8 ($K_{эф} = 0,78$).

Используя для оценки эффективности ингибиторов зависимость скорости окисления масла (численно равна количеству образующихся в масле продуктов окисления при одинаковых условиях за фиксированный промежуток времени) от концентрации ингибитора, можно проводить оценку и механизма замедления скорости окисления различных углеводородных масел для разных типов ингибиторов [7]. Полученные нами экспериментальные данные приведены на **рисунке**.

Для средневязкого минерального масла (см. рисунок, *а*) суще-

ствует пороговая концентрация каждого ингибитора. Ниже этой концентрации ингибитор не оказывает влияния на скорость окисления масла. Так, пороговая концентрация для ингибитора 1 имеет наибольшее значение — 0,5% мас., для ингибиторов 3 и 5 она составляет 0,125% мас. Следует отметить, что ингибиторы 3 и 5 относятся к одному классу химических соединений, а ингибитор 1 — к другому. Судя по ходу зависимости $C_{>CO} = f(C_{ин})$, увеличение концентрации ингибиторов до 2–3% мас. не приводит к остановке реакции окисления, а лишь замедляет ее и стабилизирует на некотором уровне, разном для каждого ингибитора.

Аналогичная зависимость (см. рисунок, *б*) наблюдается и в минеральном масле МС-8, однако в этом случае пороговая концентрация, с которой ингибиторы начинают замедлять скорость окисления масла, отсутствует. Стабилизация скорости окисления минеральных масел свидетельствует, согласно работе [7], об образовании ис-

следованными ингибиторами в минеральных маслах при окислении радикалов, существенно менее активных, чем перекисные радикалы $\bullet ROO$. Тем не менее эти радикалы способны продолжать реакцию окисления углеводородов масла, однако полного блокирования реакции данными ингибиторами не происходит.

В синтетическом масле ПАОМ-4 (см. рисунок, *в*) те же ингибиторы ведут себя по-другому. Так, относящиеся к разным классам химических соединений ингибиторы 2, 3 и 4 образуют при окислении неактивные радикалы, которые полностью обрывают цепную реакцию. В то же время ингибитор 1, относящийся к тому же классу, что и ингибитор 2, не прекращает реакцию окисления, а лишь замедляет ее. Аналогично ведут себя и ингибиторы 5 и 6.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в условиях ВКО механизм действия ингибиторов и их эффективность отличаются от таковых в более мягких условиях окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенов Н. Н.* Цепные реакции. — Л.: Госхимиздат, 1934. — 121 с.
2. *Эмануэль Н. М.* — В кн.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — С. 117.
3. *Бейли К.* Торможение химических реакций. — М.—Л.: Госхимиздат, 1940. — 287 с.
4. *Эмануэль Н. М., Ляковская Ю. Н.* Торможение процессов окисления жиров. — М.: Пищепромиздат, 1961. — 375 с.
5. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965. — 376 с.
6. *Левин А. Я., Трофимова Г. Л., Иванова О. В. и др.* — ХТТМ. — 2006. — №2. — С. 50–51.
7. *Денисов Е. Т.* — В кн.: Окисление углеводородов в жидкой фазе. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — С. 66–75.

Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

В. М. Фарзалиев, А. А. Джавадова, Е. В. Азимов,
С. Б. Мамедкеримова, А. А. Бабашлы

Институт химии присадок им. акад. А. М. Кулиева НАН Азербайджана

Реологические свойства смазочных композиций для дизельных двигателей

Исследовано влияние вязкостных присадок серии Viscoplex на реологические свойства смазочных композиций М-10Г₂к, разработанных на основе бакинских базовых масел с учетом современных экологических и санитарно-гигиенических требований. Установлено, что система, состоящая из минерального масла и вязкостных присадок, характеризуется неньютоновским поведением — при скорости сдвига 60–80 с⁻¹ характер течения псевдопластичный — и отличается хорошими пусковыми свойствами при температуре от +10 до –20°С.

Современные моторные масла — сложные композиции, содержащие большое число присадок различного функционального назначения, что обуславливает необходимость исследования их совместимости. Наиболее часто в состав моторных масел вводят загущающие присадки, поэтому интересно было оценить их совместимость с присадками в составе смазочной композиции [1,2].

В 90-х годах в Азербайджане на основе бакинских базовых масел И-40, М-8, М-15 и присадок ИХП-21, ИХП-101, АКИ-114, АКИ-130, ИХП-202, ИХП-306, С-150 и ПМС-200А были разработаны аналоги моторных масел М-10Г₂, М-10В₂, М-14ГБ и др. В эти композиции для повышения вязкостно-температурных свойств до требуемого уровня [3, 4] были введены вязкостные присадки ПМА”Д” и Viscoplex-2-670.

В дальнейшем для разработки на основе бакинских базовых масел вариантов смазочной композиции более высокого качества — М-10Г₂к наряду с традиционными присадками различного функционального назначения использовали новые.

Для исследования в качестве последних были выбраны вяз-

костные присадки полиметакрилатного типа фирмы «Röhm» серии Viscoplex: V-7-300; V-6-800; V-0-800; V-2-600; V-0-200 и V-8-450. Эти присадки различаются молекулярной массой, химической структурой и некоторыми дополнительными свойствами. Их вязкость при 100°С находится в пределах 700–2000 мм²/с (рис. 1), плотность при 20°С составляет 900–940 кг/м³, температура вспышки — 100–190°С, цвет — 0,5–6 ед.

Для определения оптимальных концентраций вязкостных присадок были исследованы

вязкостно-температурные свойства масла М-8 в их присутствии. Как видно из табл. 1 и рис. 2, для присадок V-2-600, V-2-670 и V-8-450 оптимальная концентрация составляет соответственно 0,5; 0,6 и 1,3%.

На основе полученных данных разработаны варианты смазочной композиции М-10Г₂к, основные характеристики которых приведены в табл. 2.

Реологические свойства композиции исследовали на ротационном вискозиметре «Reotest-2» по ГОСТ 26276–82 при изменении скорости сдвига от 0,3 до

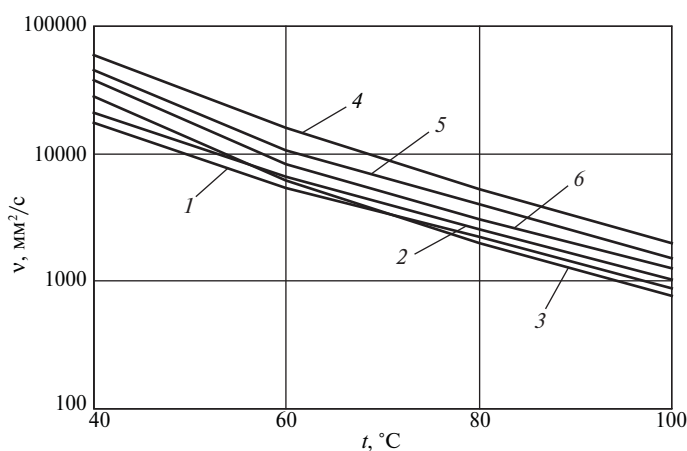


Рис. 1. Зависимость вязкости ν присадок серии Viscoplex от температуры t : 1 — V-7-300; 2 — V-6-800; 3 — V-0-200; 4 — V-2-600; 5 — V-2-670; 6 — V-8-450

Таблица 1

Концентрация присадки, %	Вязкость масла, мм ² /с		Индекс вязкости	Приращение в сравнении с базовым маслом	
	при 40°С	при 100°С		вязкости при 100°С, мм ² /с	индекса вязкости
Масло М-8					
без присадки					
—	72,71	8,19	74	—	—
с V-2-600 (2000 мм ² /с)					
0,3	77,97	8,78	81	0,59	7
0,5	80,64	9,16	86	0,97	12
0,6	84,69	9,59	90	1,4	15
0,7	79,14	9,81	102	1,62	28
1,3	98,09	11,54	105	3,25	31
с V-0-200 (700 мм ² /с)					
1,1	76,14	9,61	103	1,42	29
с V-6-800 (1200 мм ² /с)					
1,55	85,14	10,0	100	1,81	26
с V-2-670 (1500 мм ² /с)					
0,3	81,25	9,15	85	0,96	11
0,5	89,90	10,05	90	1,86	16
0,6	95,68	10,52	91	2,33	17
1,3	119,5	12,81	101	4,72	27
с V-0-800 (1300 мм ² /с)					
1,2	85,14	10,2	100	2,01	26
с V-7-300 (882 мм ² /с)					
1,5	85,44	10,23	100	2,04	26
с V-8-450 (1520 мм ² /с)					
0,3	75,88	8,67	83	0,48	9
0,5	79,08	8,97	84	0,78	10
0,6	83,25	9,35	86	1,16	12
1,3	84,29	9,53	90	1,34	14

Примечание. В скобках — вязкость присадки при 100°С.

Примечание. В скобках — вязкость присадки при 100°С.

145,8 с⁻¹ и температуры от +10 до -20°С [5–7].

Полученные равновесные реологические кривые течения, представляющие графические зависимости равновесного напряжения τ сдвига от скорости $\dot{\gamma}$ сдвига при температурах 10; 0; -10 и -20°С, приведены на рис. 3, а–г. Как видно, композиции 1 и 3 при 0°С (см. рис. 3, а) имеют слегка выраженный псевдопластичный характер течения, композиции 1 и 4 при 10°С (см. рис. 3, б) ведут себя как ньютоновские жидкости: кривые их течения подчиняются уравнению $\tau = k \dot{\gamma}$ (где k — коэффициент пропорциональности). При -10 и -20°С и малой скорости сдвига — до 60 с⁻¹ композиции 3 и 5 (см. рис. 3, в и г) ведут себя как ньютоновские жидкости. При большей скоро-

сти сдвига — до 80 с⁻¹ характер течения композиции 3 слабовеяженный псевдопластичный. При скорости сдвига выше 80 с⁻¹ течение композиции 5 вязкопла-

стичное. Композиции 1 — 4 и 6 при -20°С ведут себя как ньютоновские жидкости.

Всем композициям свойственно снижение вязкости с

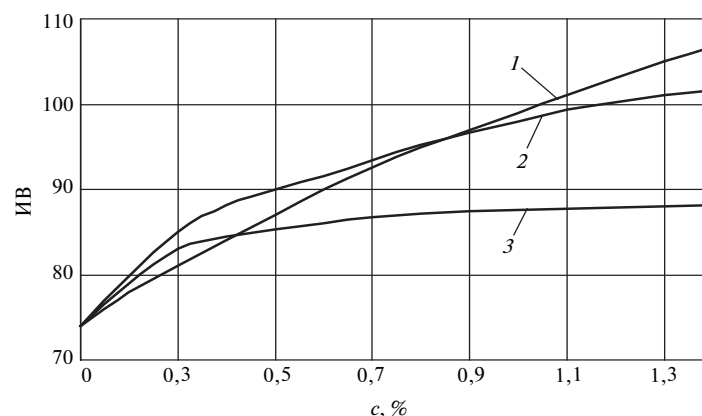


Рис. 2. Зависимость индекса вязкости ИВ масла М-8 от концентрации с присадки: 1 — V-2-600; 2 — V-2-670; 3 — V-8-450

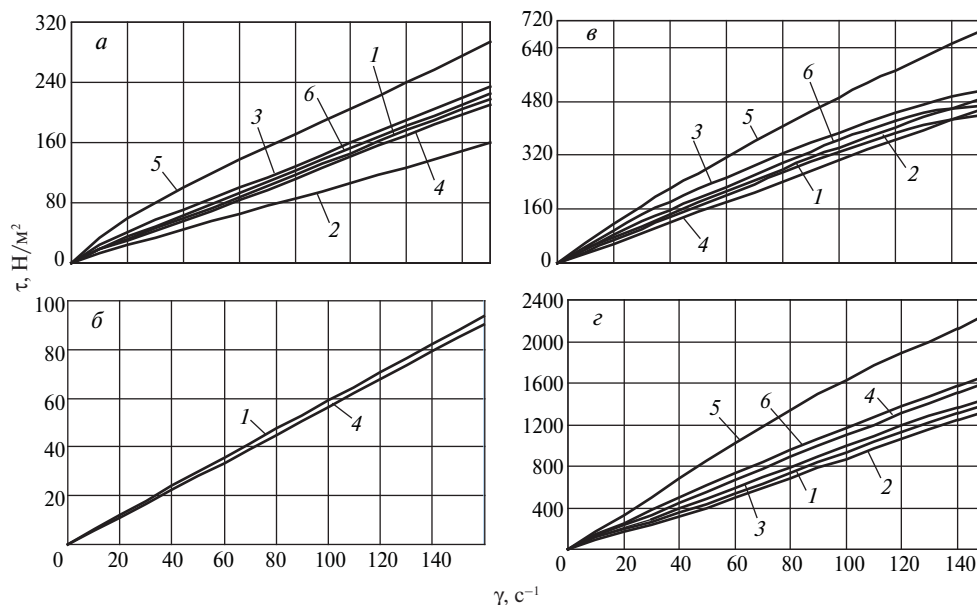


Рис. 3. Зависимость напряжения τ сдвига от скорости γ сдвига:

a — при 0°C; *b* — при 10°C; *v* — при -10°C; *z* — при -20°C; номера кривых соответствуют номерам исследуемых смазочных композиций (см. табл. 2)

увеличением скорости сдвига, характерное для псевдопластических жидкостей. Кривые $\gamma = f(\tau)$, полученные при увеличении нагрузки, совпадают с аналогичными кривыми, полученными при снижении нагрузки, что свидетельствует об отсутствии тиксотропных свойств.

По рассчитанным значениям эффективной вязкости (η , Па·с) для всего диапазона изменения скорости γ сдвига были построены реологические

кривые течения растворов, приведенные на **рис. 4, а–г**. Как видно, зависимость вязкости от скорости сдвига увеличивается с повышением молекулярной массы взятого полимера и его концентрации.

Влияние скорости на вязкость таких жидкостей объясняется ориентацией молекул в направлении течения, причем с ростом скорости эта ориентация увеличивается, а вязкость уменьшается. Уменьшение вязкости

происходит до определенного значения, соответствующего предельной ориентации цепей. Характер кривых указывает на неньютоновское поведение и псевдопластичное течение системы, состоящей из минерального масла и исследуемых присадок, при скорости сдвига более 60 с⁻¹.

Таким образом, в результате исследований выявлены хорошие пусковые свойства при температурах от +10 до -20°C

Таблица 2

Показатели	Смазочная композиция на базе масла М-8 с присадкой					
	0,5% V-2-670 (1)	1,5% V-7-300 (2)	1,2% V-0-800 (3)	1,55% V-6-800 (4)	0,7% V-2-600 (5)	1,1% V-0-200 (6)
Вязкость, мм²/с						
при 40° С	89,90	85,44	85,14	85,14	79,14	76,14
при 100° С	10,05	10,23	10,20	10,00	9,81	9,61
Индекс вязкости	90	100	100	100	102	103
Щелочное число, мг КОН/г	8,41	8,3	8,46	8,29	8,34	8,38
Зольность, %	1,125	1,24	1,21	1,14	1,131	1,13
Коррозия, г/м²	6,4	14,1	10,3	10,3	9,8	8,3
Индукционный период осадкообразования (40 ч), %	0,47	0,49	0,53	0,53	0,58	0,54
Примечания: 1. Базовое масло М-8 содержало присадки АКИ-114, МХ-3103, С-400; ПМС-200А. 2. В скобках — шифр композиции.						

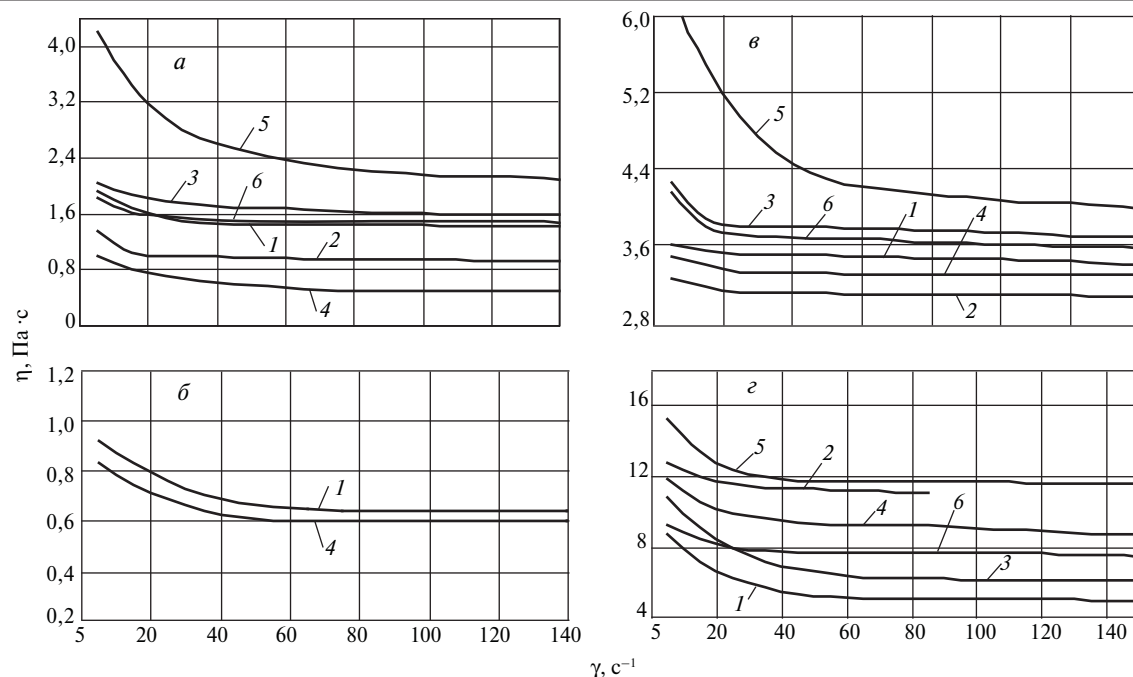


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости η от скорости γ сдвига:

а — при 0°C; б — при 10°C; в — при -10°C; г — при -20°C; номера кривых соответствуют номерам исследуемых смазочных композиций (см. табл. 2)

смазочных композиций, со- антикоррозионные, моющие и водство которых экологически держащих антиокислительные, вязкостные присадки, произ- допустимо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микутенко Ю. А., Никифоров О. А., Сибарова И. И. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1992. — №7. — С. 21–26.
2. Клямани Д. Смазки и родственные продукты. — М.: Химия, 1988. — С. 25–27.
3. Джавадова А. А., Мамедкеримова С. Б. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1999. — №10. — С. 38–41.
4. Пат. I 2004 0057 (Азербайджан).
5. Кулезнев В. Н. Основы физики и химии полимеров. — М.: Высшая школа, 1977. — 248 с.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. — М.: Химия, 1977. — 438 с.
7. Trebicky V., Vergos T., Stepina V. — Ropa a Uhlie. — 1982. — SV. 24. — №1. — S. 38–49.

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.

М. В. Крылова, А. Б. Куликов, М. И. Князева, А. Ю. Крылова
 Российский университет дружбы народов, ООО «НПО «Синтез»

Кобальтсодержащие катализаторы на основе слоистых двойных гидроксидов для синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода

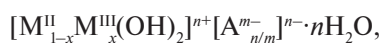
Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода (синтез Фишера — Тропша) — вторая стадия процесса получения синтетических моторных топлив из ненефтяного сырья: природного или попутного нефтяного газа, угля, горючих сланцев, биомассы различного происхождения и др. Интерес к этому процессу постоянно возрастает в связи с высокой стоимостью нефти и нефтепродуктов на мировом рынке.

Кобальтсодержащие катализаторы (Со-катализаторы) позволяют наиболее эффективно превращать смесь оксида углерода и водорода в наиболее ценные продукты — жидкие и твердые парафины C_{5+} [1]. Активность и селективность этих катализаторов во многом определяется выбранным носителем, температурой его термообработки, а также методом приготовления катализатора [2]. Использование новых носителей обеспечивает возможность улучшения отдельных свойств и повышения эффективности катализаторов. К числу малоизученных носителей Со-катализаторов синтеза Фишера — Тропша относятся слоистые двойные гидроксиды (СДГ).

Эти гидроксиды представляют собой структурные аналоги минерала гидроталькита — $Mg_3Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$. Их структура является производной от структуры минерала брусита — $Mg(OH)_2$, которая представляет собой полиэдры атомов магния,

находящихся в октаэдрическом окружении атомов кислорода ОН-групп [3]. При замене в структуре гидроксида магния части ионов Mg^{2+} ионами Al^{3+} слой приобретает положительный заряд, который для соблюдения электронейтральности компенсируется анионами, располагающимися между слоями (см. рисунок).

Гидроталькиты находят применение в качестве катализаторов ряда реакций (в частности, паровой конверсии метана, синтеза метанола, высших спиртов и уксусной кислоты), их прекурсоров или носителей [4]. В катализе используют в основном синтетические гидроталькиты, поскольку природные минералы содержат целый ряд примесей, количество которых в разных образцах может существенно различаться. Обычно синтез СДГ проводят посредством рН-контролируемого соосаждения или титрования [5]. Таким образом можно получать широкий набор гидроталькитоподобных соединений, состав которых может быть выражен общей формулой

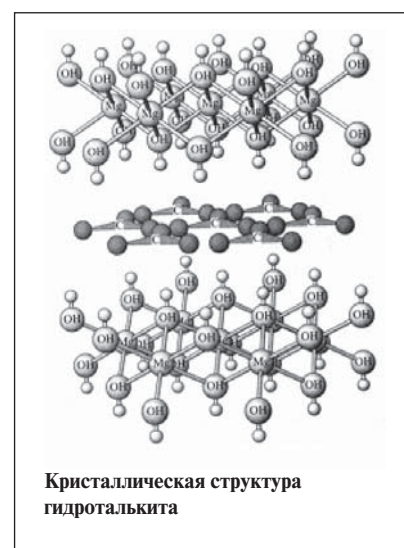


где M^{II} , M^{III} — катионы металла в степени окисления соответственно 2+ (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и др.) и 3+ (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , La^{3+} и др.); А — анион неорганической (угольной, азотной, соляной и др.), органической (адипиновой, малоновой и др.) или гетерополиоксидов ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$ и $PW_{12}O_{40}^{3-}$); $n = 0,17–0,33$.

Как известно [6], гидроталькиты, в состав которых входит кобальт, могут служить предшественниками катализаторов синтеза Фишера — Тропша. Например, Со,Сг-СДГ с $Co:Cr = 3:1$, восстановленный при 350°C, проявляет высокую селективность по отношению к образованию высших парафинов (84%) при небольшом содержании метана (10%). Гидроталькиты, содержащие кобальт и медь, позволяют получать с высоким выходом парафиновые углеводороды $C_1–C_{11}$, характеризующиеся параметром Шульца — Флори ШФ-альфа, равным 0,43–0,59 [7].

Цель настоящей работы — изучение Со-катализаторов синтеза Фишера — Тропша на основе гидроталькитов и гидроталькитоподобных соединений.

Для приготовления Со-катализаторов в качестве носите-



лей использовали промышленный гидроталькит Pural MG30 (MgAl-ГТ), производимый в виде порошка компанией «Süd-Chemie», а также CoMgAl-гидроталькит (CoMgAl-ГТ) с содержанием 20% кобальта, полученный pH-контролируемым осаждением компонентов. CoMgAl-ГТ использовали в виде порошка, а также в виде гранул размером 3×(2–5) мм, полученных экструзией без применения связующего. В ряде случаев носитель предварительно подвергали термообработке в токе воздуха при температуре 120–650°C.

Катализаторы получали методом пропитки носителя водным раствором азотнокислого кобальта по влагоемкости. Общее содержание кобальта во всех образцах составляло 30% мас. Перед проведением синтеза катализаторы восстанавливали водородом (3000 ч⁻¹) при температуре 450°C в течение 1 ч. Синтез проводили на проточной каталитической установке со стальным реактором при следующих условиях: CO:H₂ = 1:2 (мол.), производительность 100 ч⁻¹, давление 0,1 МПа, температура 170–230°C, 10 град/день.

Исходную смесь и газообразные продукты (диоксид углерода и углеводороды C₁–C₄) синтеза Фишера — Тропша анализировали методом газ-адсорбционной хроматографии на приборе «Кристаллюкс-4000М». Детектор — катарометр. Газ-носитель — гелий, расход 20 мл/мин. Для анализа применяли две колонки размером 3 м×3 мм: колонку, заполненную молекулярными ситами СаА, — для разделения оксида углерода и метана (режим изотермический, 80°C); колонку, заполненную адсорбентом HayeSep, — для разделения диоксида углерода и углеводородов C₂–C₄ (режим температурно-программированный, 80–200°C, 8 град/мин).

Состав жидких углеводородов определяли газожидкостным методом на хроматографе «Кристаллюкс-4000М». Детектор — ПИД. Газ-носитель — гелий (30 мл/мин). Капиллярная колонка длиной 50 м заполнена неподвижной фазой DB-Petro 0,5 (режим температурно-программированный, 50–250°C, 3 град/мин).

Вероятность роста углеводородной цепи (параметр ШФ-альфа) определяли из уравнения Флори:

$$W_n = (1 - \alpha)^2 n \alpha^{n-1},$$

где W_n — массовая доля n -парафина с числом n атомов углерода, найденная хроматографически.

Для приготовления Co-катализаторов в качестве носителя использовали промышленный MgAl-ГТ, представляющий собой белый порошок. Полученный на его основе катализатор Co/MgAl-ГТ обладал относительно небольшой активностью: при оптимальной температуре

210°C общий выход углеводородных продуктов составлял 88 г/м³ (выход жидких углеводородов — 57 г/м³), конверсия оксида углерода — 47% (табл. 1). Тем не менее этот катализатор позволял производить жидкие продукты (C₅₊) с селективностью 64%. Его селективность по отношению к образованию основного побочного продукта (метана) была невелика: 11%. Катализатор Co/MgAl-ГТ оказался эффективным для получения парафинов: их доля в синтезированных жидких углеводородах превышала 90%. По полимеризующей активности этот образец катализатора был сравним с катализаторами Co/SiO₂ (ШФ-альфа равен 0,84) [8].

Предварительное прокаливание гидроталькита при 650°C с целью получения из него смешанных оксидов магния и алюминия не повлияло на конверсию оксида углерода, но привело к увеличению выхода жидких углеводородов до 73 г/м³ (см.

Таблица 1

Показатели	Синтез углеводородов в присутствии Co-катализатора на основе	
	MgAl-ГТ	механической смеси MgAl-ГТ и CO(CO ₃)·Co(OH) ₂ ·H ₂ O (Al:Co = 6 мас.)
Конверсия оксида углерода, %	47/50	44/41
Выход, г/м ³		
углеводородов		
C ₁	16/13	12/15
C ₂ –C ₄	15/11	8/12
C ₅₊	57/73	63/46
диоксида углерода	11/11	10/23
Селективность (%) катализатора по отношению к углеводородам		
C ₅₊	64/75	75/59
C ₁	11/11	12/17
Групповой углеводородный состав жидких продуктов синтеза, %		
олефиновые	9/15	9/27
n -парафиновые	73/67	74/56
изопарафиновые	18/18	17/17
Параметр ШФ-альфа	0,84/0,79	0,84/0,84

Примечание. В числителе — без термообработки носителя, в знаменателе — с термообработкой при 650°C в течение 10 ч.

табл. 1). При этом селективность катализатора по отношению к их образованию возросла до 75%. В полученных жидких продуктах увеличилась концентрация олефинов, а доля *n*-парафинов снизилась. Однако прокаливание носителя привело к ухудшению полимеризующих свойств катализатора: параметр ШФ-альфа несколько снизился.

В описанные выше катализаторы кобальт вводили методом пропитки из водного раствора его нитрата, что могло изменить состав анионного слоя гидроталькита. Чтобы оставить его в сохранности, в качестве катализатора была использована механическая смесь MgAl-ГТ и основного карбоната кобальта. Полученный образец обладал близкой активностью: выход жидких продуктов на нем составил 63 г/м³ при конверсии оксида углерода 44% (см. табл. 1). Однако селективность по отношению к образованию жидких углеводородов не изменилась (75%). Групповой состав жидких углеводородов и ШФ-альфа при этом также практически не изменились.

Прокаливание MgAl-ГТ перед смешиванием с карбонатом кобальта привело к заметной потере активности катализатора: выход жидких углеводородов уменьшился до 46 г/м³ при конверсии оксида углерода 41% (см. табл. 1). Селективность катализатора по отношению к образованию жидких углеводородов снизилась до 59% вследствие усиления образования газообразных продуктов. В жидких продуктах втрое повысилась концентрация олефинов, а доля *n*-парафинов уменьшилась почти на 20%. Этот образец катализатора обладал ослабленными полимеризационными свойствами: ШФ-альфа составил всего 0,79. Такой состав жидких углеводородных продуктов характерен для Со-катализаторов с кислотными носителями, на-

пример цеолитами в Н-форме [9]. Можно предположить, что прокаливание гидроталькита приводит к формированию из него структур, проявляющих свойства сильных кислот.

Тройной гидроталькит — CoMgAl-ГТ был синтезирован методом рН-контролируемого осаждения. В качестве катализатора он был практически не активен в синтезе Фишера — Тропша. Этот факт можно объяснить особенностями восстановления этого образца. Обработка любого катализатора водородом при повышенных температурах способствует протеканию, по крайней мере, двух процессов: собственно восстановлению и термическому разложению солей с одновременным образованием различных смешанных оксидов.

По всей видимости, в случае CoMgAl-ГТ при восстановлении преобладает процесс разложения

карбонатов с образованием трудновосстанавливаемых смешанных оксидов входящих в него элементов, что препятствует активации катализатора. Вследствие этого CoMgAl-ГТ был использован в качестве носителя для приготовления Со-катализатора синтеза Фишера — Тропша. Этот носитель отличается достаточной пластичностью, что позволяет без связующего формовать его в экструдаты.

Порошковый катализатор Co/CoMgAl-ГТ по активности близок к катализатору Co/MgAl-ГТ: конверсия оксида углерода на нем составила 50%, а общий выход углеводородных продуктов — 97 г/м³ (табл. 2). Однако этот образец катализатора отличается гораздо большей селективностью по отношению к образованию жидких углеводородов (91%). Его селективность по отношению к образованию метана — основно-

Таблица 2

Показатели	Синтез углеводородов в присутствии катализатора Co/MgAl-ГТ		
	порошкового	с гранулированным носителем	
		без термообработки	термообработанным в токе воздуха
Конверсия оксида углерода, %	50	49	30/38
Выход , г/м ³			
углеводородов			
С ₁	5	14	8/10
С ₂ –С ₄	4	12	8/10
С ₅₊	88	72	43/56
диоксида углерода	3	15	9/12
Селективность (%) катализатора по отношению к углеводородам			
С ₅₊	91	71	71/71
С ₁	5	13	12/12
Групповой углеводородный состав жидких продуктов синтеза, %			
олефиновые	7	6	9/12
<i>n</i> -парафиновые	85	77	74/74
изопарафиновые	8	17	17/14
Параметр ШФ-альфа	0,9	0,9	0,93/0,94
Примечание. В числителе — при 120°C в течение 5 ч, в знаменателе — при 550°C в течение 8 ч.			

го побочного продукта синтеза Фишера — Тропша составила всего 5%.

Порошковый катализатор Co/CoMgAl-ГТ отличается также высокой селективностью по отношению к образованию *n*-парафинов, доля которых в жидких продуктах составила 85%. Кроме того, он обладает высокой полимеризующей активностью: параметр ШФ-альфа равен 0,9, что трудно достигается при атмосферном давлении.

Гранулирование носителя CoMgAl-ГТ практически не повлияло на общую активность катализатора Co/CoMgAl-ГТ: конверсия оксида углерода на нем составила 49%, а общий выход углеводородных продуктов — 98 г/м³ (см. табл. 2). Однако селективность по отношению к углеводородам C₅₊ заметно снизилась (до 71%) и резко уси-

лилось общее газообразование. Кроме того, в жидких продуктах вдвое возросло содержание изопарафинов.

Дополнительное высушивание гранулированного носителя CoMgAl-ГТ в токе воздуха при 120°C привело к потере каталитической активности: при неизменной селективности общий выход углеводородных продуктов снизился вдвое (см. табл. 2). Групповой углеводородный состав жидких продуктов при этом изменился мало, но параметр ШФ-альфа возрос до 0,93.

Прокаливание гранулированного носителя CoMgAl-ГТ в токе воздуха при 550°C несколько улучшило показатели процесса: при конверсии оксида углерода 38% общий выход углеводородных продуктов увеличился до 76 г/м³, а селективность катализатора практически не изменилась

(см. табл. 2). В жидких продуктах снизилась доля изопарафинов и увеличилось содержание олефинов. Параметр ШФ-альфа достиг при этом 0,94, что свидетельствует об исключительных полимеризационных свойствах полученного образца.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности использования синтетических гидроталькита в качестве носителей Co-катализаторов синтеза Фишера — Тропша, высокоселективных по отношению к образованию парафинов. Введение кобальта в состав гидроталькита позволяет получать катализаторы Co/CoMgAl-ГТ с уникальными полимеризационными свойствами, способные при атмосферном давлении синтезировать жидкие углеводороды, характеризующиеся параметром ШФ-альфа, равным 0,9–0,94.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические вещества из угля / Под ред. И. В. Калечица. — М.: Химия, 1980. — 616 с.
2. Ланидус А. Л. — Известия АН СССР. Сер. хим. — 1991. — С. 2681.
3. Kannan S., Swamy C. S. — J. Mater. Sci. — 1997. — V. 32. — P. 1623.
4. Sels B. F., De Vos D. E., Jacobs P. A. — Catal. Rev. — 2001. — V. 43. — №4. — P. 443.
5. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. — Catal. Today. — 1991. — V. 11. — №2. — P. 173.
6. Busca G., Trifiro F., Vaccari A. — Langmuir. — 1990. — V. 6. — P. 1440.
7. Peuckert M., Linden G. — In: Proc. XIII Int. Congress on Catalysis, Dechema, Frankfurt a Main, 1984. — V. 2. — P. 135.
8. Ланидус А. Л., Крылова А. Ю., Елисеев О. Л. и др. — Химия твердого топлива. — 1998. — №5. — С. 44.
9. Ланидус А. Л., Крылова А. Ю. — Успехи химии. — 1998. — Т. 67. — №11. — С. 1032.

Вниманию специалистов!

НЕФТИ И ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ РОССИИ

Том 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России

Том 2. Нефти Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока

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

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

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

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

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

В. И. Вигдорович, Н. В. Шель, Л. Е. Цыганкова,
П. Н. Бернацкий, И. В. Зарапина

Тамбовский государственный технический университет,
Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина

Особенности электрохимических и физико-химических процессов на металлах, покрытых масляными пленками

*Рассмотрены особенности катодного восстановления растворенного кислорода
и ионов водорода на корродирующих поверхностях углеродистой стали, железа и меди,
покрытых ингибированными защитными пленками.*

*Обобщены и интерпретированы закономерности влаго- и кислородопроницаемости
защитных масляных составов.*

Предложены подходы, позволяющие объяснить ионную электропроводимость подобных пленок.

Разработка антикоррозионных консервационных материалов ведется весьма давно. Ее результаты нашли свое отражение в многочисленных монографиях и обзорах [1–7]. Для индивидуальных товарных масел, в том числе содержащих пакеты заводских присадок, характерна высокая кислородо- и водопроницаемость [1–8], вследствие чего низка их защитная эффективность в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали. Дело в том, что антикоррозионная составляющая пакета предназначена для защиты металла от агрессивного воздействия самого масла, а не многочисленных стимуляторов атмосферной коррозии: кислорода, диоксида серы, сероводорода, воды и др. В последнем случае необходимо дополнительное ингибирование составов.

Проведены широкие коррозионные и электрохимические исследования влияния технологических смесей и индивидуальных соединений [9–19] на защитную эффективность масляных композиций, полученных преимущественно на базе индустриального И-20А, трансформаторного и отработавшего моторного масел.

Изучено влияние на кинетику парциальных электродных реакций способности стали Ст3 адсорбировать из масляной фазы синтетические жирные кислоты (СЖК) [9, 11, 14], производные несимметричного диметилгидразина [10, 18], смеси полиаминоамидов [13], гексадециламин [11, 16], амиды карбоновых кислот [11, 12], присадки ИФХАН-29А [15] и ТС (продукт конденсации этаноламина с борной кислотой) [16]. Результаты частично обобщены в работе [20]. Методика эксперимента описана в работах [15, 16, 21].

Кислородопроницаемость масляных покрытий, в том числе ингибированных, настолько велика, что предельный катодный ток по кислороду на электродах с такими покрытиями по сравнению с незащищенной сталью (в нейтральных хлоридных средах) часто не только не снижается, но даже возрастает [9–11]. Это подтверждают данные, приведенные на **рис. 1** в качестве примера. Однако возможна и обратная картина (**рис. 2**). Следовательно, предельный катодный ток является функцией концентрации ингибирующей добавки.

Эти эффекты интерпретированы как результат повышенной растворимости кислорода в маслах (константа Бунзена $\alpha \approx 0,03$), изменения толщины эффективного диффузионного слоя, представляющего собой эмульсию типа масло в воде (м/в) под масляной пленкой, и стимулирования в этом слое в различной степени конвективных потоков. Вместе с тем второй фактор из перечисленных недостаточно однозначен, так как краевые углы смачивания [22] при нанесении на поверхность стали Ст3 или меди чистых углеводородов (*n*-гептана, *n*-декана) близки к 0 (полное смачивание), масла И-20 равны 8°, ингибированных масляных составов (СЖК, полиамидов — до 10% мас.) — 7–18°, эмульсий воды в масле (в/м) — 8°, воды и водных вытяжек — 77–82°.

Таким образом, вода должна полностью вытесняться с металлической поверхности масляной составляющей.

Но подобный подход рождает целый ряд серьезных проблем для интерпретации экспериментальных данных. Суть их в следующем. Диэлектрическая проницаемость нефтяных масел близка к 2.

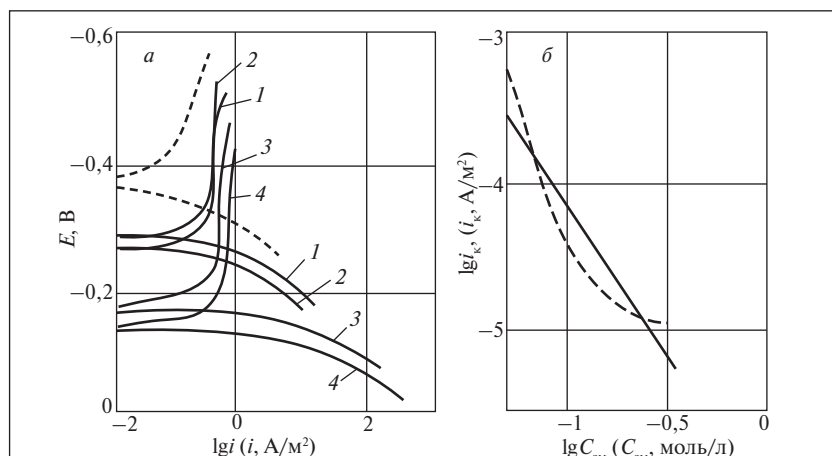


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые (а) стали Ст3 без защитной пленки (штриховая кривая) и с защитной пленкой (толщина 20 ± 5 мкм) масла И-20А с разным содержанием $C_{ам}$ амида лауриновой кислоты (сплошные кривые) и зависимость (б) скорости ионизации этой стали от содержания $C_{ам}$ амида в масле И-20А при $E = -0,3$ В (н.в.ш.) в растворе NaCl концентрацией 0,5 моль/л: 1, 2, 3, 4, — при $C_{ам} = 0$; 1; 2 и 5% мас. соответственно

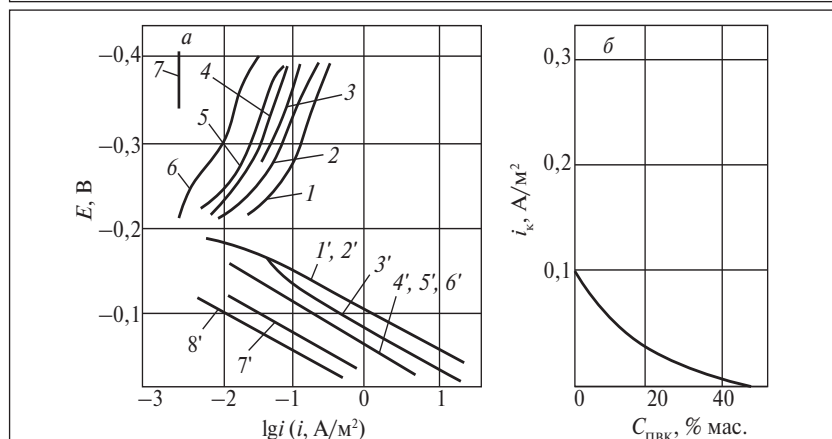


Рис. 2. Катодные (1–7) и анодные (1'–8') поляризационные кривые (а) меди, покрытой защитной пленкой масла И-20А с разным содержанием $C_{пвк}$ пушечной смазки ПВК, и зависимость (б) плотности предельного катодного тока i_k по кислороду от содержания $C_{пвк}$ смазки в масле И-20А в растворе NaCl концентрацией 0,5 моль/л (температура — нормальная, атмосфера — воздух): 1 — без защитной пленки; 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8' — при $C_{пвк} = 0$; 1; 10; 20; 30; 40 и 50% мас. соответственно; в отсутствие покрытия $i_k = 0,3 A/M^2$

Следовательно, в них невозможна электролитическая диссоциация веществ, в том числе наиболее широко используемых — хлорида натрия, хлористого водорода, едкого натра при исследованиях торможения кинетики электродных процессов ингибированными масляными композициями. В этом случае защитные масляные пленки должны быть неэлектропроводящими системами и в их присутствии нельзя осуществ-

лять внешнюю электрохимическую поляризацию металлов. Экспериментально данный вывод не подтверждается.

На металлических электродах (сталь Ст3, медь), покрытых слоем как ингибированных, так и практически не содержащих ингибиторов коррозии масел, в том числе заводских (трансформаторных), и, более того, в присутствии пленок $n-C_{15}H_{32}$ легко получить потенциостатические анодные

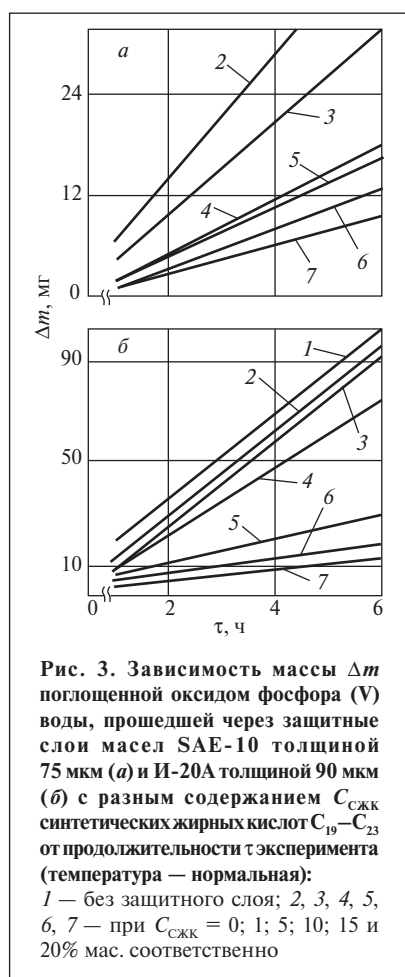
поляризационные кривые. Такие зависимости в координатах E (потенциал) — $\lg i$ (i — плотность постоянного тока) имеют протяженные линейные участки с наклоном $0,05-0,07$ В ($\partial E/\partial \lg i$), характерным для незащищенных стали Ст3 и железа в хлоридных нейтральных (NaCl) и подкисленных (HCl, HCl + NaCl) растворах (см. рис. 1 и 2).

Это свидетельствует о том, что в присутствии масляных пленок омическая составляющая потенциала практически отсутствует, т. е. величиной IR (I — поляризующий ток; R — сопротивление на пути тока) можно пренебречь. Иначе говоря, она меньше погрешности эксперимента ($\pm 0,01$ В) при I , равном $1-10^2$ мкА и даже 10^3 мкА.

Следовательно, и в данном случае в масляной пленке или точнее в ее определенных фрагментах хлорид натрия, хлористый водород и, очевидно, многие другие вещества подобного рода, являющиеся сильными электролитами в воде, способны диссоциировать на ионы. А это и обуславливает достаточно высокую электропроводимость масляных пленок.

Другой важный фактор связан с достаточно высокой водопрооницаемостью масляных пленок. В отечественной литературе впервые это было показано в работе [8]. С тех пор подобный вывод подтвержден многократно. Более того, при введении в масляную фазу маслорастворимых ингибиторов коррозии, являющихся одновременно загустителями органической фазы, ее влагопроницаемость снижается, но не предотвращается полностью (рис. 3).

В условиях, когда скорость коррозии стали снижена ингибированными масляными композициями на 95–98%, подвод воды к корродирующей поверхности остается весьма интенсивным.



Скорость ее подачи превышает потребность в ней как в реагенте анодной и катодной реакций на порядок и более [21]. Это невозможно объяснить диффузией воды непосредственно через масляную пленку, так как растворимость воды в сухих (неэмульгированных) углеводородных фазах не превышает 10^{-2} % мас.

Следовательно, в маслах имеются несплошности, которые условно можно представить в виде каналов, заполненных водной фазой либо эмульсиями типа м/в, в которых электролиты хорошо диссоциируют. Естественно, такие системы обладают высокой ионной проводимостью. Суммарная эффективная площадь сечения подобных несплошностей уменьшается с введением ингибиторов-загустителей, что доказывается уменьшением величины $dm/d\tau$,

где m — масса воды, проходящей через масляную пленку и поглощаемой оксидом фосфора (V) или цеолитом; τ — время эксперимента. Одновременно эта величина постоянна во времени, если состав масляной пленки принципиально не изменяется.

Однозначно связать скорость влагопроницаемости с вязкостью защитной композиции также не удастся. Часто существенное возрастание кинематической вязкости не сказывается на кинетике поглощения воды. При достижении несплошностями металлической поверхности на границе раздела твердое тело — водная фаза возникает двойной электрический слой, что и обуславливает выполнение закономерностей электрохимической кинетики.

В таких условиях ингибитор, первоначально вводимый в масляную фазу, распределяется в первом приближении в тройной системе. В соответствии с коэффициентом распределения Нернста третье вещество — ингибитор перераспределяется между практически не смешивающимися водной и масляной фазами. Но реальная система много сложнее.

Третье вещество — замедлитель коррозии изменяет строение двойного электрического слоя, в результате чего изменяется кинетика парциальных электродных реакций. Таким образом, в наиболее простом варианте ингибитор адсорбируется на поверхности металла и абсорбируется водной и масляной фазами. Усложнение такой простейшей системы выражается в том, что одна из жидких фаз представляет собой эмульсию типа в/м, вторая — типа м/в.

Есть основания полагать, что каналы — несплошности, объективно существующие в защитной масляной пленке, со временем стохастически схлопываются и вместо них тут же возникают другие. Но это не сопровождается изменением во времени суммар-

ного сечения таких каналов, вид которых, очевидно, весьма разнообразен. Одни из них являются сквозными, т. е. простираются от «потолка» до «пола» масляной пленки, другие — тупиковыми, третьи пересекаются со сквозными, как бы входя в них. Но в любом случае наличие подобного стохастического двойного электрического слоя приводит к появлению под всей поверхностью, покрытой маслом, водного или эмульсионного слоя, содержащего растворенный кислород и ионы — активаторы коррозии, например ионы Cl^- .

В таких условиях вся поверхность, в частности корродирующая, работает как единая электрохимическая система. Но при этом время существования каналов должно быть много меньше времени гидрофобизации поверхности. Очевидно, такая ситуация и наблюдается на практике.

Следует указать еще на одну особенность функционирования рассматриваемых масляных защитных композиций: возможность резкого возрастания диэлектрической проницаемости, когда подповерхностный слой представлен эмульсией типа м/в. В этом случае возникает целый ряд вопросов. Рассмотрим их.

Пусть в качестве эмульгатора выступают поверхностно-активные молекулы ингибитора. Тогда на поверхности металла возможны адсорбция капель эмульсии (масла с оболочкой из молекул ингибитора) или их разрушение в результате снижения концентрации молекул эмульгатора в поверхностном слое вследствие частичной адсорбции на твердой фазе. Во втором варианте происходит обратимое либо необратимое перераспределение эмульгатора: металл $\leftrightarrow$ капля масла.

В остальном защитная композиция функционирует в общепринятом режиме: на корроди-

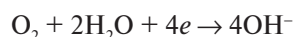
Таблица 1

Сталь Ст3	$\frac{dE}{d \lg i_k}$	$\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$	$\left(\frac{d \lg i_k}{d \lg C_{H^+}} \right)_E$	$\frac{d\eta}{d \lg i_k}$	$\frac{d\eta}{d \lg C_{H^+}}$	$\left(\frac{d \lg i_k}{d \lg C_{H^+}} \right)_\eta$
Без защитной пленки	-0,140	0,040	0,5	0,14	0	0
С защитной пленкой, содержащей смазку ПВК, % мас.						
20	-0,105	0,030	0,4	0,11	—	0,2
40	-0,105	0,040	0,3	0,10	0	0
60	-0,100	0,060	0,5	0,11	0	0
100	-0,110	0,058	0,6	0,10	0	0

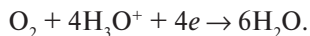
Обозначения: E — потенциал электрода, В; i_k — плотность поляризующего катодного тока, А/см²; C_{H^+} — концентрация ионов водорода, моль/л; η — перенапряжение водорода, В.

рующей поверхности реализуются сопряженные катодная и анодная реакции. Первая в отсутствие других стимуляторов коррозии представляет собой катодное восстановление растворенного кислорода и суммарно выражается уравнениями:

в нейтральной среде



в кислой среде

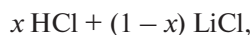


Вторая связана с ионизацией металла и возможным отводом продуктов реакции в виде гидратированных ионов железа (II) через несплошности либо в виде гидроксидной фазы, образующейся при условии превышения ее произведения растворимости. Ингибитор выступает в свойственной ему роли: тормозит процесс коррозии либо по энергетическому механизму в результате изменения строения двойного электрического слоя, либо по известному блокировочному механизму.

Принципиальное значение имеет ответ на вопрос: изменяется ли механизм парциальных электродных реакций в условиях коррозии углеродистой стали при нанесении масляных защитных пленок или барьерный слой влияет лишь на кинетические характеристики? В поисках ответа был изучен в воздушной атмосфере механизм реакции выделения водорода на поверхности

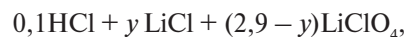
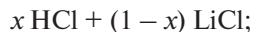
металла, в частности стали Ст3, в отсутствие защитной пленки и при нанесении пленки композиции масла И-20А с пушечной смазкой ПВК. Результаты оценки ряда кинетических параметров приведены в табл. 1.

И в том, и в другом случае экспериментально наблюдаемые параметры соответствовали механизму Фольмера — Тафеля с замедленной последней стадией реакции выделения водорода в растворах состава



где x — содержание компонента, моль/л.

Кинетику анодной ионизации меди как с чистой поверхностью, так и с покрытой масляной пленкой (смазка ПВК в масле И-20А) изучали в хлоридных и хлоридно-перхлоратных растворах соответственно следующих составов:



где 0,1 и y — содержание компонента, моль/л.

Таблица 2

Медь	$\frac{d \lg i_a}{d \lg C_{H^+}}$	$\frac{d \lg i_a}{d \lg C_{Cl^-}}$
Без защитной пленки	0	3
С защитной пленкой, содержащей смазку ПВК, % мас.		
40	0	2,2
60	0	2,2

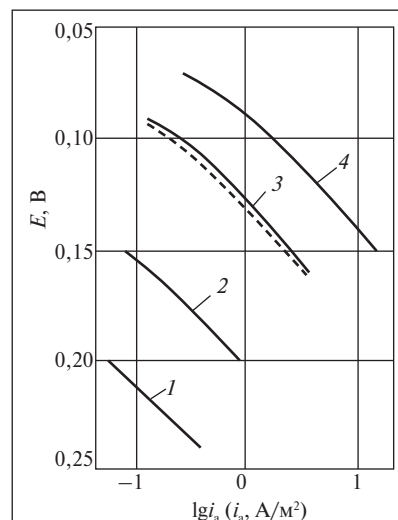


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые меди, покрытой защитным слоем масла И-20А с разным содержанием $C_{ПВК}$ смазки ПВК в растворах (температура — нормальная, атмосфера — воздух): --- $xHCl + (1 - x) LiCl$, где $x = 0,1 - 0,99$ моль/л, при $C_{ПВК} = 40\%$ мас.; — $xHCl + yLiCl + (2,9 - y)LiClO_4$, где $x = 0,1$ моль/л, у для кривых 1, 2, 3 и 4 — соответственно 0,1; 0,5; 1,5 и 2,5 моль/л, при $C_{ПВК} = 60\%$ мас.

Как и на незащищенном медном электроде [23, 24], в присутствии масляной пленки величина $d \lg i_a / d \lg C_{H^+}$ (где i_a — плотность поляризующего анодного тока) равна нулю. Порядок анодной реакции по ионам хлора существенно больше нуля (табл. 2).

Легко видеть, что наличие масляной пленки не вызывает изменения механизма анодной ионизации меди, которая переходит в раствор в виде комплексов $CuCl_2^-$ и $CuCl_3^{2-}$. Однако кинетические эффекты, обуславливающие замедление анодной реакции в условиях диффузионного контроля процесса, имеют место (рис. 4). Следует полагать, что наличие защитной пленки и рост в ней содержания смазки ПВК способствует увеличению транспортных ограничений, связанных с подводом ионов хлора либо отводом комплексных ионов — продуктов анодной реакции, вследствие чего i_a ($E = \text{const}$) понижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шехтер Ю. Н. Защита металлов от коррозии (ингибиторы, масла, смазки). — М. —Л.: Химия, 1964. — 120 с.
2. Крейн С. Э., Шехтер Ю. Н. Нитрованные масла. — М.: Химия, 1967. — 180 с.
3. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. — М.: Химия, 1971. — 488 с.
4. Шехтер Ю. Н., Школьников В. М., Богданова Т. И. и др. Рабоче-консервационные смазочные материалы. — М.: Химия, 1984. — 256 с.
5. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 312 с.
6. Вигдорович В. И., Насыпайко И. Г., Прохоренков В. Д. Антикоррозионные консервационные материалы. — М.: Агропромиздат, 1987. — 127 с.
7. Шель Н. В., Вигдорович В. И., Поздняков А. П. — Химия и химическая технология. — 1999. — Т. 42. — № 1. — С. 3–13.
8. Скорчелетти В. В., Васильев С. Д. — Журнал прикладной химии. — 1953. — Т. 26. — № 10. — С. 1431–1436.
9. Вигдорович В. И., Сафронова Н. В., Прохоренков В. Д. — Защита металлов. — 1995. — Т. 31. — № 5. — С. 511–515.
10. Вигдорович В. И., Шель Н. В., Сафронова Н. В. — Там же. — 1996. — Т. 32. — № 3. — С. 319–324.
11. Вигдорович В. И., Болдырев А. В., Цыганкова Л. Е. и др. — Журнал прикладной химии. — 1996. — Т. 69. — № 4. — С. 611–619.
12. Вигдорович В. И., Сафронова Н. В., Шель Н. В. — Защита металлов. — 1996. — Т. 32. — № 1. — С. 56–60.
13. Шель Н. В., Вигдорович В. И., Ермакова О. Н. — Химия и химическая технология. — 2000. — Т. 43. — № 2. — С. 28–32.
14. Шель Н. В., Вигдорович В. И., Ликсутина А. П. и др. — Там же. — № 1. — С. 41–45.
15. Габелко Н. В., Вигдорович В. И. — Там же. — 2002. — Т. 45. — № 6. — С. 149–151.
16. Парамонов С. Ю., Цыганкова Л. Е. — Практика противокоррозионной защиты. — 2003. — № 2 (28). — С. 34–40.
17. Габелко Н. В., Вигдорович В. И. — Химия и химическая технология. — 2003. — Т. 46. — № 2. — С. 88–90.
18. Тапугина Е. Д., Вигдорович В. И., Петрова О. С. — Там же. — № 6. — С. 103–107.
19. Прохоренков В. Д., Князева Л. Е., Петрашев А. И. и др. — Практика противокоррозионной защиты. — 2005. — № 4 (38). — С. 39–55.
20. Вигдорович В. И., Шель Н. В. — Защита металлов. — 2005. — Т. 44. — № 1. — С. 427–434.
21. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Поздняков А. П. и др. Научные основы, практика создания и номенклатура антикоррозионных консервационных материалов. — Тамбов: Изд-во ТГУ, 2001. — 193 с.
22. Вигдорович В. И., Шель Н. В., Цыганкова Л. Е. и др. — Коррозия: материалы, защита. — 2004. — № 3. — С. 33–40.
23. Алтухов В. К., Маршаков И. К., Воронцов Е. С. и др. — Химия и химическая технология. — 1972. — Т. 15. — № 7. — С. 1752–1754.
24. Кузнецов А. А., Кузнецов В. А. — Электрохимия. — 1983. — Т. 19. — № 1. — С. 92–95.

Вниманию специалистов!

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

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

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

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

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.

Определение макроскопического дипольного момента ассоциированных растворителей

Исследована растворимость (кристаллизация) n -алканов и их смесей (парафинов) в неассоциированных (хлоралканы, толуол, гексан), ассоциированных (кетоны, спирты, карбоновые кислоты) растворителях и в бинарных смесях этих растворителей.

Впервые определены значения макроскопического дипольного момента (условной полярности) для ацетона и его гомологов до метилгексилкетона, для алифатических спиртов C_4-C_7 для карбоновых кислот — от масляной до каприловой.

На основе полученных зависимостей условной полярности от молекулярной массы и мольной рефракции растворителей рассчитаны значения полярности для воды, метанола, муравьиной кислоты и других ассоциированных веществ.

Показана закономерность увеличения растворимости воды, глюкозы и глицина с уменьшением разности между значениями полярности растворителя и растворяемого вещества.

Влияние природы растворителя на растворимость (кристаллизацию) в системе жидкость — жидкость и жидкость — твердое оценивают по эмпирическим «параметрам полярности» [1–10], которые определяют по спектральным, термодинамическим, кинетическим или полярным (диэлектрической проницаемости, дипольным моментам молекул и др.) характеристикам веществ.

Дипольные моменты молекул ассоциированных растворителей с полярными функциональными группами ОН — спиртов и воды, СО — кетонов и СООН — монокарбоновых кислот создают соответственно следующие значения μ для гомологов перечисленных классов соединений: $1,7 \pm 0,1$; $2,7 \pm 0,1$; $0,9 \pm 0,2$ Д*.

В рамках электростатической теории межмолекулярного взаимодействия по значениям μ нельзя объяснить значительное различие ассоциированных растворителей по растворяющей способности. Моделирование структуры воды [11, 12] и ряда

растворителей [13, 14] с расчетом μ в предположении образования в них ассоциатов (кластеров) с числом молекул от 2 до 100 показало, что значение дипольного момента для ассоциатов может в 2–5 раз превышать его значение для молекулы. Задача экспериментального определения дипольного момента ассоциированного растворителя как макросвойства вещества в жидкой фазе еще не решена.

В данной статье предложен метод определения полярности ассоциированных растворителей, имеющей смысл дипольного момента и понимаемой [3] как глобальная способность растворителя к взаимодействию с растворяемым веществом с образованием твердой фазы.

Метод основан на использовании данных о растворимости (кристаллизации) высокоплавких n -алканов и их смесей (парафинов) в трех группах растворителей:

- в практически неассоциированных веществах — низкомолекулярных алканах, хлоралканах, нитроалканах, толуоле; дипольный момент этих веществ

характеризует их растворяющую способность [15, 16];

- в ассоциированных веществах — кетонах, алифатических спиртах, монокарбоновых кислотах, воде;

- в бинарных смесях растворителей первой и второй групп.

При равенстве растворимости одного и того же вещества (при $t = \text{const}$) в перечисленных группах растворителей дипольный момент растворителей второй и третьей групп принимали равным дипольному моменту растворителя первой группы. По мольному составу двух-трех бинарных растворителей вычисляли дипольный момент полярного ассоциированного растворителя [15, 16]. Его значения отличались от среднего не более чем на 0,1 Д. Бинарные растворители применяли в случае образования в системе растворяемое вещество — однокомпонентный ассоциированный растворитель, второй жидкой и/или твердой фазы, а также для проверки правила аддитивности.

В табл. 1 приведены результаты определения условной полярности P_y ассоциированных раствори-

* 1 Д = $3,335664 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Таблица 1

Растворитель	P_y , Д	Коэффициент уравнения			
		(1)		(2)	
		a	b	a	b
Ацетон	3,2	-0,064	189,4	0,188	48,89
Метилэтилкетон	2,55				
Метилизобутилкетон	1,85				
Метилгексилкетон	1,4				
Бутанол	2,5	-0,05	189,2	0,113	52,68
Гексанол	1,8				
Октанол	1,4				
Кислота		-0,064	200,55	0,276	43,25
масляная	2,3				
валериановая	1,8				
капроновая	1,6				
каприловая	1,4				

телей. Полученные значения P_y в высокой степени коррелируют ($r^2 > 0,99$) с молекулярной массой M и мольной рефракцией R для кетонов и спиртов и в меньшей степени ($r^2 = 0,94-0,96$) — для карбоновых кислот в уравнениях вида

$$P_y = a + b/M, \quad (1)$$

$$P_y = a + b/R, \quad (2)$$

где a и b — коэффициенты.

С использованием коэффициентов, приведенных в табл. 1, по уравнениям (1) и (2) были рассчитаны значения условной полярности P_y для воды, низкомолекулярных спиртов и карбоновых кислот (табл. 2), в которых неполярные высокоплавкие n -алканы и их смеси (парафины) практически нерастворимы или образуют вторую жидкую фазу.

Значения P_y , рассчитанные по молекулярной массе и уравнениям для кетонов и спиртов, почти совпадают, но ниже рассчитанных по уравнению для кислот на 0,15–0,62 Д. Отклонения P_y от среднего значения максимальны для воды ($\pm 0,4$ Д) и метанола ($\pm 0,2$ Д) и не превышают $\pm 0,1$ Д для остальных растворителей.

Данные расчета P_y по мольной рефракции колеблются в более широких пределах и с большими отклонениями от средних значений, за исключением данных для спиртов.

Значения P_y для воды (10,5–13,8 Д) соответствуют данным моделирования [11] для устойчивых кластеров из 30–40 молекул, а значение P_y для метанола (~6 Д) — значению для его пентамерного кластера [13, 14].

На рис. 1 приведена зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от условной полярности P_y для спиртов, кетонов (см. табл. 1 и 2) и воды. Как видно, эта зависимость при определении P_y как по M , так и по R линейная

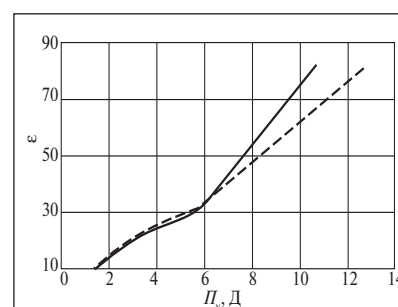


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ для спиртов C_1-C_8 , кетонов C_2-C_8 и воды от условной полярности P_y , рассчитанной по молекулярной массе (сплошная кривая) и мольной рефракции (штриховая кривая)

(в первом приближении), тогда как связь между ϵ и μ молекул отсутствует.

На рис. 2 показано влияние дипольного момента μ молекул неассоциированных и условной полярности P_y ассоциированных растворителей на растворимость (кристаллизацию) веществ различной полярности, в частности воды (среднее $P_y = 11,7$ Д), глюкозы ($\mu = 14,1$ Д) и глицина ($\mu = 20,8$ Д), по данным [17–19]. Растворимость этих веществ

Таблица 2

Растворитель	Значение P_y (Д), рассчитанное по уравнению для				Отклонение P_y (Д) от среднего значения
	кетонов	спиртов	кислот	среднее	
По молекулярной массе					
Вода	10,45	10,45	11,07	10,66	$\pm 0,4$
Метанол	5,85	5,85	6,20	5,96	$\pm 0,2$
Этанол	4,05	4,05	4,29	4,13	$\pm 0,1$
Пропанол	3,09	3,10	3,27	3,15	$\pm 0,1$
Кислота					
муравьиная	4,05	4,06	4,29	4,13	$\pm 0,1$
уксусная	3,09	3,10	3,28	3,15	$\pm 0,1$
пропионовая	2,49	2,50	2,64	2,55	$\pm 0,1$
По мольной рефракции					
Вода	12,89	13,80	11,51	12,73	$\pm 1,1$
Метанол	6,04	6,41	5,45	5,97	$\pm 0,5$
Этанол	3,98	4,19	3,63	3,93	$\pm 0,3$
Пропанол	2,99	3,13	2,75	2,95	$\pm 0,2$
Кислота					
муравьиная	5,99	6,37	5,41	5,93	$\pm 0,5$
уксусная	3,95	4,17	3,61	3,91	$\pm 0,3$
пропионовая	2,96	3,10	2,73	2,93	$\pm 0,1$

выше 0,1 мол. доли наблюдается в растворителях полярностью соответственно выше 3, 10 и 12 Д, что согласуется с изменением полярности растворяемых веществ.

По мере приближения полярности растворителя к полярности растворяемого вещества растворимость последнего монотонно возрастает до максимума, равного в пределе (в случае растворимости в «самом себе») 1 мол. доли. Чем больше разность между значениями полярности растворителя и растворяемого вещества, тем меньше растворимость последнего (при $t = \text{const}$).

Таким образом, на базе данных о растворимости (кристаллизации) высокоплавких n -алканов и их смесей (парафинов) в ассоциированных и неассоциированных растворителях определен макроскопический дипольный момент (условная полярность P_y) молекул воды, алифатических спиртов — от метанола до октанола, гомологов ацетона и низкомолекулярных карбоновых кислот. Показано влияние условной полярности

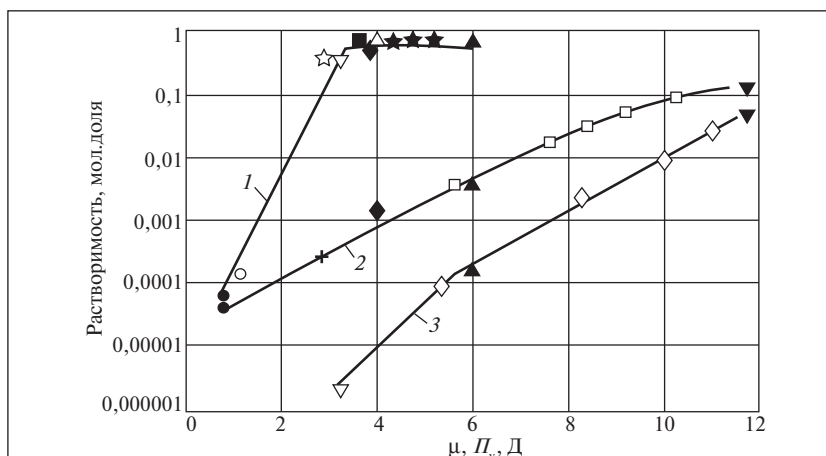


Рис. 2. Влияние на растворимость воды ($P_y = 11,7$ Д) при -38°C (кривая 1), глюкозы ($\mu = 1,41$ Д) при 25°C (кривая 2) и глицина ($\mu = 20,8$ Д) при 25°C (кривая 3) дипольного момента μ неассоциированных и условной полярности P_y ассоциированных растворителей:

● — трихлорэтилена; ○ — трихлорметана; ☆ — пропанола; ▽ — ацетона; ■ — диметилформамида; ◆ — этанола; △ — N-метилпирролидона; ★ — смеси этанола с метанолом; ▲ — метанола; + — изопропанола; □ — смеси ацетона с водой; ▼ — воды; ◇ — смеси этанола с водой

растворителей на растворимость веществ разной полярности. Максимальная растворимость вещества в растворителе (при $t = \text{const}$) наблюдается при равенстве их значений полярности.

Полученные для широко применяемых растворителей

значения условной полярности позволяют оценивать их растворяющую способность относительно растворяемого вещества с точки зрения электростатической теории межмолекулярного взаимодействия в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахпаров М. И. Введение в современную теорию растворов. — М.: Высшая школа, 1976. — 296 с.
2. Фалков Ю. Я. и др. Физическая химия неводных растворов. — Л.: Химия, 1973. — 376 с.
3. Рейхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — 770 с.
4. Taft R. W., Abboud J. L., Kamlet J. — J. of Organic Chemistry. — 1984. — V. 49. — P. 2001–2005.
5. Chastrette M., Carrette J. — Canadian Journal of Chemistry. — 1985. — V. 63. — N12. — P. 3492–3498.
6. Vavrich I. — Chimie fur Labor und Befrieb. — 1984. — Bd. 35. — N11. — 1984. — S. 536–543.
7. Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L. Regular and Relates Solutions. N.-Y., 1970.
8. Hansen C. M. — Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. — 1969. — Bd. 8. — N2. — S. 2–11.
9. Solvents Theory and Practice. — Symp. Amer. Chem. Soc. Washington, D. C., 1971. — P. 48–55.
10. Гуриков Ю. В. — Журнал физической химии. — 1980. — Т. 54. — Вып. 5. — С. 1223–1227.
11. Галашев А. Е., Рахманова О. Р. — Ж. С. X. — 2005. — Т. 46. — №4. — С. 648–654.
12. Dos Santos D. H. V. et. al. — J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1997. — V93. -N 16. — P. 2781–2785.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во иностр. лит, 1963. — 590 с.
14. Боровиков Ю. Я. — Физика жидкого состояния. — 1975. — Т. 3. — С. 125–132.
15. Тюмкин С. В., Школьников В. М. и др. — Труды ВНИИ НП. — 1979. — Вып. 34. — С. 26–34.
16. Тюмкин С. В. — ХТТМ. — 1993. — № 7. — С. 37–38.
17. Справочник по дипольным моментам. Изд. 3-е. — М.: Высшая школа, 1971. — 416 с.
18. Справочник по растворимости. — М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 1, кн. 1, 2; т. 2, кн. 1, 2.
19. Афанасенко Л. Д. и др. — Журнал прикладной химии. — 1981. — Т. 54. — №7. — С. 1492–1497.

Методы неравновесной термодинамики для исследования межмолекулярных взаимодействий в смазочных маслах

Описан способ экспериментального определения температурных интервалов структурообразования и энергии активации вязкого течения на примере смазочных масел.

Полученные результаты интерпретированы с точки зрения неравновесной термодинамики.

Смазочные масла, качество которых в значительной степени влияет на надежность эксплуатации машин и механизмов, рассматривают как сложные коллоидные системы. Таким системам в отличие от истинных растворов присущи многофазность и внутренняя гетерогенность [1]. В коллоидных растворах, как и в истинных, происходят различные по интенсивности межмолекулярные взаимодействия. В результате этих взаимодействий в зависимости от внешних условий и температуры возникают мицеллы, надмицеллярные образования, ассоциаты, жидко- и твердокристаллические структуры [1, 2].

Особый интерес представляет поведение коллоидных растворов при понижении температуры системы: подвижность ассоциатов резко снижается вследствие упрочнения их внутренних связей и возникновения новых. Исходя из практической значимости такого поведения ниже проанализируем процесс низкотемпературного структурообразования.

Физический анализ поведения таких сложных многокомпонентных систем, как нефтяные дисперсные системы (НДС), целесообразно проводить статистически, вводя понятие средней текущей энергии $\tilde{\epsilon}$ межмолекулярного взаимодействия в жидкости при заданных внешних условиях X :

$$X \rightarrow \tilde{\epsilon}(X).$$

На практике процессы структурообразования в НДС чаще исследуют с помощью вискозиметрических методов [3]. Однако этим методам присущ ряд недостатков, основными из которых являются:

- использование, как правило, экспоненциальной зависимости между структурочувствительными параметрами жидкости (вязкостью, электропроводимостью, диэлектрической проницаемостью и т. д.) [4,5], характеризующими ее структуропреобразование при определенных условиях, и обратной температурой жидкости; теория и эксперимент показывают, что такая экстраполяция приемлема только в узком температурном диапазоне, вне области сильных структурных изменений [6];

- использование для определения вязкости ротационных или капиллярных вискозиметров, что приводит к механической деформации структур;

- пренебрежение влиянием на процессы структуропреобразования скорости изменения температуры жидкости, что не позволяет надежно обнаруживать и достоверно исследовать термогистерезисные явления в жидкостях;

- трудность или невозможность объективной количественной оценки и сравнения процессов структуропреобразования различных жидкостей.

Цель данного исследования — устранение указанных недостатков. При анализе авторы исходили из предположения, что энергия активации вязкого течения жидкости есть сумма энергий, необходимых для образования новых структур и «модификации» (надстройки) существующих путем видоизменения связей между надмолекулярными структурами и молекулярной компоненты.

Согласно [1], многокомпонентные рабочие жидкие среды характеризуются предельной температурой, называемой критической температурой индивидуализации. Выше этой температуры в растворе присутствуют практически только индивидуальные молекулы и отсутствуют надмолекулярные образования.

Свободную энергию активации жидкой среды, соответствующую этой температуре, обозначим через ϵ_0 . Тогда при понижении температуры жидкости до значения T_{s_1} возникает первая надмолекулярная структура S_1 . При этом свободная энергия активации будет равна следующей сумме:

$$\epsilon(T_{s_1}) = \epsilon_0 + \Delta\epsilon_{s_1},$$

где $\Delta\epsilon_{s_1}$ — энергия активации первой надмолекулярной структуры.

При дальнейшем понижении температуры до T_{s_2} возникает вторая надмолекулярная структура S_2 . Ее энергия активации равна:

$$\Delta \varepsilon_{S_2} = \varepsilon(T_{S_2}) - \varepsilon(T_{S_1}).$$

В общем случае при возникновении структуры S_i ее энергия активации будет равна:

$$\Delta \varepsilon_{S_i} = \varepsilon(T_{S_{i+1}}) - \varepsilon(T_{S_i}),$$

где $\varepsilon(T_{S_{i+1}})$ — общая энергия активации, соответствующая возникновению структуры S_{i+1} .

Таким образом, кинетику структурообразования в жидкости можно достаточно полно описать функцией $\varepsilon(T)$. Области достаточно быстрого изменения этой функции будут отображать процессы возникновения и преобразования внутренних структур в жидкой среде.

Наиболее перспективным и информативным для исследования процессов термодинамического структурообразования в жидкостях, по мнению авторов, является использование зависимости вязкости от температуры: $\eta(T)$. По современным теоретическим представлениям сдвиговая вязкость жидкости определяется в основном энергией ε межмолекулярного взаимодействия [6]. Сравнение температурно-вязкостного поведения жидких сред предлагается проводить с помощью безразмерного динамического критерия подобия — функции подобия $\eta^\delta(T)$.

Этот критерий определяется как следующий функционал:

$$\eta^\delta(T) = \frac{\partial[\eta(T)]}{\partial T} \frac{T}{\eta(T)} = \frac{\delta[\eta(T)]}{\delta T}.$$

Теоретическая зависимость сдвиговой вязкости от температуры как простых жидкостей, так и их смесей на основе экспериментально полученных данных наиболее адекватно описывается молекулярной теорией вязкости Г. М. Панченкова [6]. Она имеет следующий вид:

$$\eta = AT^{1/2} e^{\varepsilon/RT} (1 - e^{-\varepsilon/RT})^2, \quad (1)$$

где A — постоянный коэффициент, практически не зависящий от температуры; R — универсальная

газовая постоянная; ε — энергия связи молекул жидкости, отнесенная к молю.

Теоретическая зависимость критерия подобия $\eta^\delta(T)$ легко получается из выражения (1):

$$\eta^\delta(T) = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon(T)}{RT} \times \times [\varepsilon^\delta(T) - 1] \frac{e^{\varepsilon(T)/RT} + 1}{e^{\varepsilon(T)/RT} - 1}, \quad (2)$$

$$\text{где } \varepsilon^\delta(T) = \frac{\partial[\varepsilon(T)]}{\partial T} \frac{T}{\varepsilon(T)} = \frac{\delta[\varepsilon(T)]}{\delta T}.$$

Для значительного количества простых жидкостей и их смесей отношение $\alpha = \varepsilon(T)/RT \geq 4$ при комнатной температуре. В этом случае последний множитель в правой части уравнения (2) близок к единице и уравнение (2) упрощается. Запишем его в виде

$$\varepsilon(T) [1 - \varepsilon^\delta(T)] = \left[\frac{1}{2} - \eta^\delta(T) \right] RT. \quad (3)$$

Введем понятие термоэнергетической функции $E(T)$ жидкости:

$$E(T) = \left[\frac{1}{2} - \eta^\delta(T) \right] RT. \quad (4)$$

Подставив в уравнение (3) выражение (4), получим

$$E(T) = \varepsilon(T) [1 - \varepsilon^\delta(T)]. \quad (5)$$

При отсутствии термодинамического структурообразования в жидкости, т. е. при слабой зависимости $\varepsilon(T)$ от температуры, имеем $\varepsilon^\delta(T) \approx 0$. Тогда

$$E(T) \approx \varepsilon(T). \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет экспериментально по температурно-вязкостным свойствам жидкости определять ее энергию межмолекулярного взаимодействия вблизи критической температуры индивидуализации. Второй сомножитель в правой части выражения (5) заметно будет изменяться только в окрестностях структурной перестройки жидких сред, поэтому термоэнергетическая функция $E(T)$, определенная экспериментально, будет нести достаточно полную информацию о процессах

структурообразования в различных жидких средах.

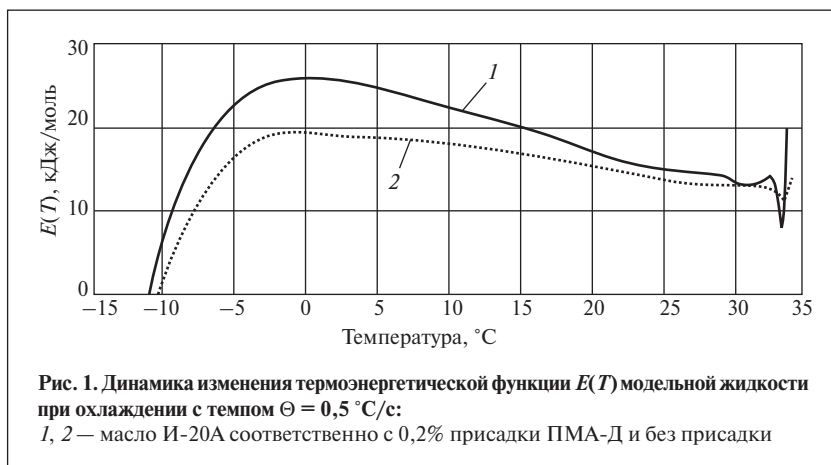
Как известно, для любой открытой системы в состоянии, далеком от равновесия, свойственно эволюционное поведение, приводящее при некотором сочетании управляющих параметров к явлению самоорганизации системы через бифуркационные переходы [7]. Для поддержания подобной системы в неравновесном состоянии необходима постоянная подпитка ее энергией извне, что может быть реализовано путем задания температурного темпа $\Theta = dT/dt$ ($^\circ\text{C}/\text{c}$).

С этим связано и поведение системы, получившее название релаксации и характеризующее процесс образования и разрушения структур во времени. При этом происходит процесс диссипации в вязком элементе запасенной ранее системой энергии, и она в результате бифуркации переходит в иное состояние, которое может быть при некоторых условиях механически и термодинамически необратимым [3].

Однако предложенный метод оценки структурообразования только по термоэнергетической функции имеет ряд недостатков. Он позволяет определять температурные области существования структур и качественно оценивать интенсивность структурообразования, разрушения и формирования структур, но не позволяет точно количественно оценивать временные и энергетические характеристики структурообразования: время формирования возникающих структур, длительность их стабильного существования и изменение энергии межмолекулярного взаимодействия $\varepsilon(T)$ при формировании и преобразовании структур.

Поэтому из выражения (4) получаем выражение для $\varepsilon(T)$:

$$\varepsilon'(T) - \frac{\varepsilon(T)}{T} = -\frac{E(T)}{T} = \left(\eta^\delta - \frac{1}{2} \right) R.$$



После несложных преобразований и последующего интегрирования получаем выражение

$$\varepsilon(T) = RT \left(\int \frac{\eta^{\delta} - \frac{1}{2}}{T} dT + C \right),$$

где C — постоянная интегрирования, получаемая из уравнения (6), т. е. экспериментальным путем.

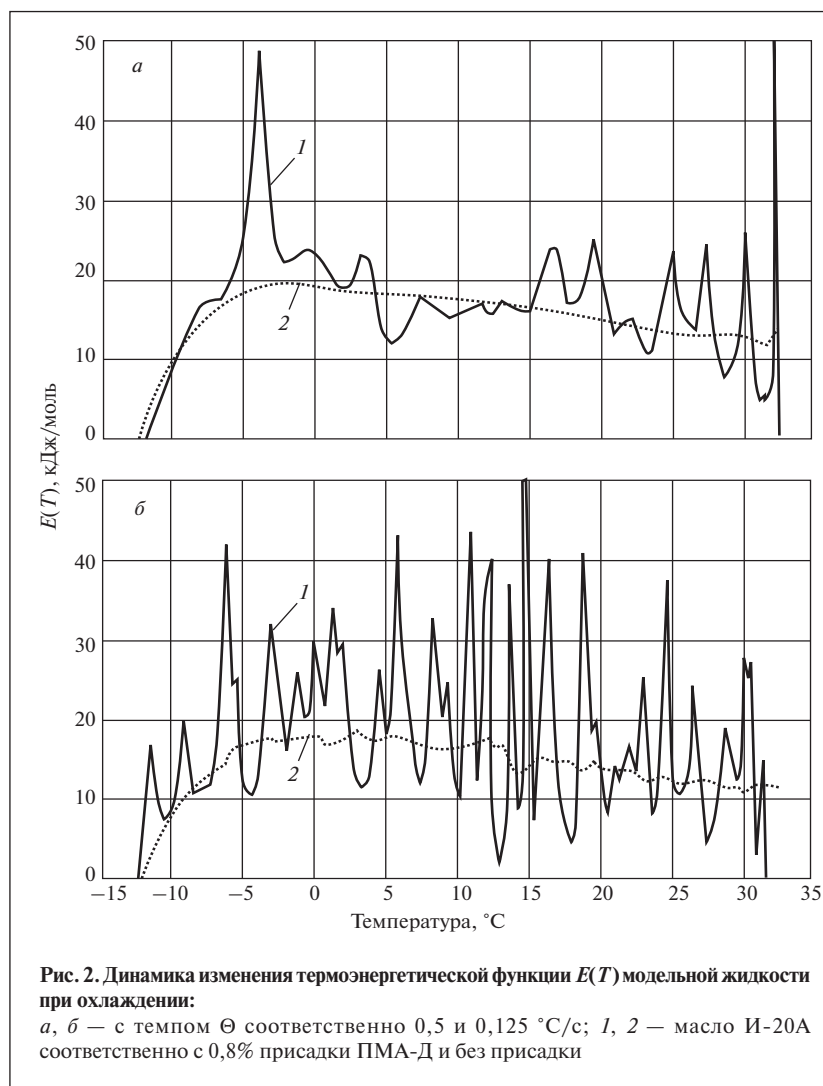
Описанный метод определения энергии активации жидкостей с инженерной точки зрения наиболее полно реализован в конструкции вибровискозиметра, разработанного в Ульяновском филиале Института радиотехники и электроники (УФ ИРЭН) РАН [8]. Этот вибровискозиметр позволяет исследовать зависимость структурных свойств жидкости от скорости изменения ее температуры (температурного темпа), что существенно для жидких сред с большим временем релаксации, а также исследовать термогистерезис структурных свойств жидкостей и эволюцию гистерезисной петли температурно-вязкостной характеристики жидкости при ее последовательном термоциклировании.

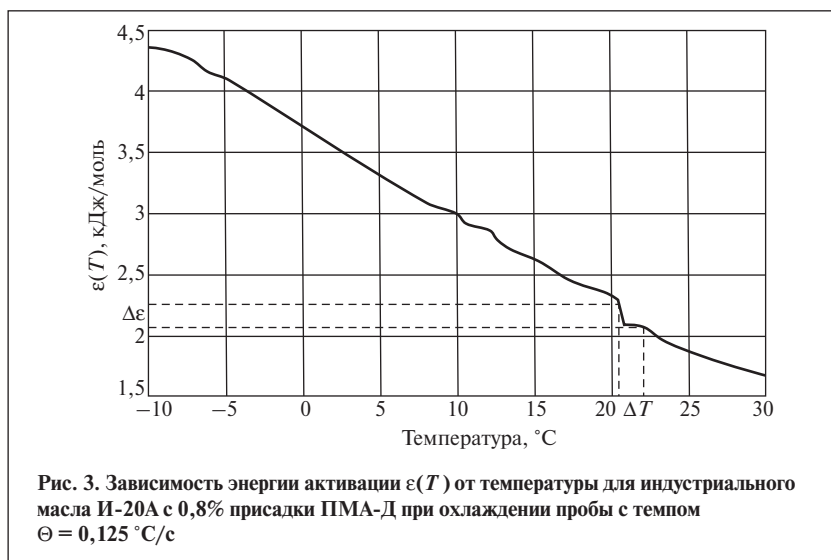
На рис. 1 и 2 приведены результаты экспериментального исследования некоторых модельных жидкостей: индустриального масла И-20А (ГОСТ 20799–88) с разным содержанием депрессорной присадки ПМА-Д. Важным

выводом, следующим из этих результатов, является наглядная зависимость $E(T)$ от заданного температурного темпа Θ , например на рис. 2, а и б, где показано

изменение термоэнергетической функции для одной и той же пробы модельной жидкости, но с разным температурным темпом.

С точки зрения теории, изложенной выше, это можно интерпретировать следующим образом. При режиме охлаждения с высоким ($\Theta = 0,5$ °C/c) температурным темпом (см. рис. 2, а) система, находясь в неравновесном состоянии, не успевает перейти в квазистационарное состояние с образованием промежуточных структур. При режиме с невысоким ($\Theta = 0,125$ °C/c) температурным темпом (см. рис. 2, б) наблюдается обратная картина: при изменении температуры системы изменение





термоэнергетической функции происходит скачкообразно и сопровождается диссипацией энергии и образованием структур.

Интересно отметить также характер зависимостей термоэнергетической функции $E(T)$ при изменении состава модельной жидкости. При охлаждении пробы с минимальным содержанием депрессорной присадки ПМА-Д (см. рис. 1) характер структурообразования менее выражен, чем при охлаждении проб с большим содержанием и достигает макси-

муму при содержании присадки 0,8–1% (см. рис. 2, б). При добавлении избыточного количества (1,5%) присадки характер структурообразования резко изменяется, приближаясь к показанному на рис. 1, где содержание присадки минимально.

После компьютерной обработки экспериментальных значений функции $E(T)$ получена графическая зависимость $\varepsilon(T)$, приведенная на **рис. 3**, где в качестве примера рассмотрено изменение энергии активации

для пробы модельной жидкости с содержанием 0,8% присадки ПМА-Д.

Для иллюстрации возможностей разработанного способа в качестве примера приведено изменение энергии активации для пробы модельной жидкости с добавкой 0,8% депрессора ПМА-Д в температурном интервале 21–23°C: $\varepsilon(T) = 0,22$ кДж/моль при заданном температурном темпе $\Theta = 0,125^\circ\text{C}/\text{с}$. Время существования структуры в указанном температурном интервале $\tau = 12,6$ с. Подобный расчет можно произвести в соответствии с описанной выше методикой для любого температурного интервала, в котором исследуются количественные характеристики структурообразования.

Итак, исследования кинетики структурообразования в рабочих жидкостях в зависимости от их состава (в нашем случае — содержания депрессорной присадки) и температурных условий могут привести к созданию новых перспективных и оперативных методов контроля качества и прогнозирования поведения жидких сред, в том числе НДС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лашхи В. Л., Фукс И. Г., Шор Г. И. — ХТТМ. — 1991. — №6. — С. 16–20.
2. Лашхи В. Л. — Там же. — 1996. — № 3. — С. 32–33.
3. Лихтеров С. Д., Шор Г. И., Лапин А. П. и др. — Там же. — 1978. — № 6. — С. 55–58.
4. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия: Учебник для университетов и химико-технологических вузов. — М.: Высшая школа, 2004. — 445 с.
5. Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
6. Панченков Г. Н. Теория вязкости жидкостей. — М.: Гостехиздат, 1947. — 151 с.
7. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Введение. Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 344 с.
8. Пат. № 2289125 (РФ).

Вниманию специалистов!

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.

В. Д. Стыценко, А. А. Лавриненко, Л. Е. Надра, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Перспективы улучшения экологических и эксплуатационных свойств моторных топлив

Рассмотрена возможность снижения токсичности отработавших газов благодаря использованию альтернативных видов моторного топлива. В качестве перспективной высокооктановой добавки предложен диизопропиловый эфир (ДИПЭ). Сопоставлены свойства простых эфиров C_5 – C_6 , отмечены преимущества ДИПЭ: более широкая сырьевая база и замена метанола водой. Показана возможность синтеза на новом активном катализаторе ДИПЭ из пропилена и воды с выходом до 90% на пропилен. Обосновано применение ДИПЭ как перспективного заменителя МТБЭ.

Основной причиной ухудшения экологической ситуации в больших городах является непрерывный рост автомобильного парка. Его численность в Москве составляет около 3,5 млн. единиц (+ 25% иногороднего транспорта). Высокая плотность транспортных средств в столице на квадратный километр (2600, второе место после Нью-Йорка) приводит к сильному загрязнению атмосферного воздуха.

Доля автотранспорта Москвы в загрязнении воздуха достигает 90%. Наибольший ущерб (до 70%) здоровью населения наносят выбросы оксидов азота (44,5%), оксида углерода (6%), оксидов серы (3,4%), акролеина (7,5%) и формальдегида (2,8%), а также сажевых частиц, бензола, бензпирена (1,3%) и др. [1].

Одна из основных причин негативного воздействия автотранспорта на состояние окружающей среды — низкие экологические характеристики отечественных моторных топлив и двигателей.

Как следует из многолетнего опыта промышленно развитых стран, решение задачи снижения токсичности отработавших газов связано главным образом с использованием альтернативных видов моторного топлива. В

этих странах широко проводятся исследования в области создания новых моторных топлив, оптимальных с точки зрения экологии, высокой эффективности, низких издержек производства и обеспеченности сырьем. Основные виды альтернативных топлив: природный и сжиженный нефтяной газ, метанол, этанол и простые эфиры (последние используют и как высокооктановые компоненты: их октановое число превышает 100).

Природный газ. Его использование на автотранспорте весьма перспективно. Преимущества природного газа: хорошая обеспеченность сырьем (в России 35% мировых запасов); низкая стоимость; содержание вредных компонентов в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания (ДВС) при работе на нем в ~ 5 раз меньше, чем при работе на бензине. При применении каталитического нейтрализатора обеспечиваются нормы Евро-3. Недостатки: высокое (до 20 МПа) давление в баллоне; малый (до 300 км) пробег на одной заправке.

В 2005 г. число автомобилей, работающих на природном газе, в США составляло 110 тыс., в Германии — более 12 тыс., в Японии — более 10 тыс. В 2010 г.,

согласно государственным программам этих стран, оно составит: в США — до 2 млн., в Германии и Японии — по 1 млн.

Сжиженные углеводородные газы или пропан-бутановая смесь (ПБС). Такая смесь представляет собой высококачественный продукт переработки нефти и нефтяного попутного газа. Ее преимущества: низкое давление в баллоне (жидкость при 1,7 МПа); низкая стоимость; содержание вредных компонентов в отработавших газах ДВС при работе на ПБС в ~ 2 раза меньше, чем при работе на бензине. При применении каталитического нейтрализатора обеспечиваются нормы Евро-3. Недостатки: ограниченность ресурсов, что связано с использованием ПБС в химической промышленности и с исчерпанием запасов нефти. В ближайшее 15 лет использование ПБС как альтернативного моторного топлива станет неперспективным.

Синтетический бензин. Сырьем для его производства могут быть уголь, природный газ и другие вещества. Наиболее перспективен синтез бензина из природного газа, который в присутствии катализатора превращается в синтез-газ, содержащий оксид углерода и водород. Моторные топлива из

синтез-газа производится с помощью процесса Фишера — Тропша, или Мобил-процесса через промежуточное получение метанола. Из 1 м³ синтез-газа получают до 180 г синтетического бензина. Однако в настоящее время синтетические топлива из природного газа в 2–3 раза дороже нефтяных (в зависимости от технологии получения).

Метанол. Как моторное топливо его используют в смеси с бензином. Кроме того, он служит сырьем для получения эфирной добавки — метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ). В США в 2000 г. произведено около 13 млн. м³ МТБЭ. Бензин с МТБЭ в этой стране составляет примерно 30% всего объема продаж бензина. В настоящее время в США и странах ЕС МТБЭ замещает большее количество бензина и сырой нефти, чем все другие альтернативные топлива, вместе взятые.

Этанол. Обладая более высокой энергетической ценностью, является отличным моторным топливом. В 1990-х годах в Бразилии на чистом этаноле работало более 7 млн. автомашин, а на его смеси с бензином (газохолье) — более 9 млн. В США на долю этанола и этанолобензиновой смеси приходится более 10% топливного рынка. На этих топливах работают ~100 млн. автомашин.

В последние годы наметился спад в использовании низших спиртов как моторного топлива. По-видимому, это связано с их ограниченной растворимостью в углеводородах и высокой растворимостью в воде, что затрудняет транспортирование таких топлив и применение их в компаундированных бензинах.

По оценкам аналитиков, этанол становится конкурентоспособным при цене 1 барреля нефти выше 60 дол. США. Цель использования этанола в США и Западной Европе — снижение зависимости от импорта нефти.

Для России, которая импортирует зерновые культуры, идея использования этанола как топлива не актуальна.

Диметиловый эфир (ДМЭ). Замена дизельного топлива на ДМЭ — одно из приоритетных направлений улучшения экологии в крупных городах. Разработана технология получения ДМЭ из природного газа и его применения в дизельных ДВС. Предусматривается экспериментальное использование ДМЭ в качестве моторного топлива в автобусном парке.

Преимущества ДМЭ: эффективная технология получения и применения; низкая стоимость; содержание вредных компонентов в отработавших газах ДВС при работе на нем в ~4 раза меньше, чем при работе на дизельном топливе; при применении каталитического нейтрализатора обеспечиваются нормы Евро-5. Недостатки: пониженная вязкость по сравнению с дизельным топливом; отсутствие смазочных свойств; моющее воздействие, что приводит к повышенному износу узлов трения в дизеле.

Простые эфиры C₅–C₆ как высокооктановые добавки. В связи с сокращением объема производства этилированных бензинов (производство таких бензинов в развитых странах прекращено еще в 1990-х годах) и увеличением мощности двигателей требования к качеству бензина непрерывно возрастают. Основными показателями качества бензина являются детонационная стойкость, которая оценивается октановым числом (ОЧ), содержание кислорода и бензола, а также давление насыщенных паров [2].

Среднее значение дорожного ОЧ, т. е. полусуммы ОЧМ и ОЧИ, для чистого бензина в промышленно развитых странах составляет около 90 ед. Такой бензин получают компаундированием различных компонентов, основными из которых являются: бен-

зин каталитического крекинга, бензин риформинга, алкилат, продукт изомеризации углеводородов C₄–C₇, прямогонный бензин, кислородсодержащие соединения и бутаны [2]. Для повышения ОЧ в бензинах непрерывно сокращается доля прямогонных бензинов и увеличивается доля продуктов вторичной переработки нефтяных фракций, главным образом продуктов риформинга и каталитического крекинга, а также продуктов алкилирования и изомеризации углеводородов.

Принципиальное решение вопросов снижения содержания летучих органических веществ в воздухе и улучшения формулы отработавших газов автомобилей было достигнуто путем создания производства так называемых «реформулированных» бензинов. В состав таких бензинов помимо углеводородов входят кислородсодержащие соединения (оксигенаты): метил-*трет*-бутиловый (МТБЭ) [3], метил-*трет*-амиловый (МТАЭ), этил-*трет*-бутиловый (ЭТБЭ) или диизопропиловый (ДИПЭ) эфир, низший спирт (метанол, этанол) и др.

Замещая часть токсичных ароматических углеводородов и летучих компонентов, оксигенаты снижают их концентрацию и обеспечивают топливу по сравнению с традиционным топливом заметное увеличение ОЧ, полноту сгорания (уменьшение содержания оксида углерода и СН_x в отработавших газах), снижение испаряемости при хранении и транспортировании. Так, при содержании в бензине ~2% мас. связанного кислорода концентрация оксида углерода в отработавших газах снижается до 16%, а СН_x — до 10%. В развитых странах содержание связанного кислорода в бензине регламентировано на уровне не ниже 2,7% мас.

Добавки простых эфиров позволяют компенсировать потери

ОЧ бензинов из-за ограничения содержания ароматических углеводородов. Это особенно актуально в странах с недостаточно развитой инфраструктурой переработки нефти. Так, в России в связи с недостаточной мощностью вторичных процессов переработки нефти доля бензина каталитического крекинга в общем объеме производства бензина не превышает 16%, а суммарная доля продуктов процессов алкилирования и изомеризации составляет около 2%. Поэтому ОЧ отечественных товарных бензинов превышает главным образом в результате использования продуктов риформинга, содержащих много ароматических соединений

С 1970-х годов МТБЭ получил наибольшее распространение как высокооктановая кислородсодержащая добавка к бензину. Мировое производство его составляет более 35 млн. т в год. МТБЭ характеризуется высокой детонационной стойкостью и имеет дорожное ОЧ = 108–110. Присутствие его в бензинах способствует снижению содержания оксидов углерода, углеводородов и циклических ароматических соединений в отработавших газах.

Однако мощности по производству МТБЭ, а также его аналогов — ЭТБЭ и МТАЭ ограничены из-за невозможности увеличения производства изоолефинов C_4 – C_5 на установках каталитического крекинга НПЗ [3].

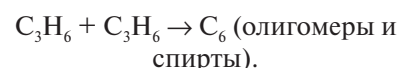
Весьма перспективной добавкой к автомобильным бензинам, которая может применяться так же, как МТБЭ и МТАЭ, является ДИПЭ. Этот эфир представляет собой высокооктановую (дорожное ОЧ = 105) кислородсодержащую добавку с низким (35 кПа) давлением насыщенных паров (по Рейду).

Основные свойства названных эфиров приведены в **таблице**. Как видно, ДИПЭ и МТБЭ имеют близкие свойства. ДИПЭ выгодно отличается от МТБЭ повышенной температурой кипения, существенно меньшей летучестью и отсутствием токсичности. Для ДИПЭ давление насыщенных паров (по Рейду) при смешении составляет 35 кПа, а для МТБЭ — 56 кПа. Это обеспечивает дополнительную степень свободы для добавки бутана, что позволяет обеспечить в соответствии с техническими требованиями пониженную испаряемость компаундированного бензина.

Корпорация «Mobil» разработала новый каталитический процесс получения ДИПЭ из пропилена и воды [4]. Химия процесса может быть описана с помощью последовательных реакций, катализируемых кислотой. Сначала пропилен гидратируется в изопропанол (ИП), который затем взаимодействует с пропиленом или с другой молекулой ИП с образованием ДИПЭ. Реакции гидратации и этерификации яв-

ляются экзотермическими и обратимыми.

Реакции, приводящие к побочным продуктам, включают олигомеризацию пропилена и последующую гидратацию димера и тримера до спиртов C_6 и C_9 . Олигомеризация является необратимой побочной реакцией, в которой образуется низкооктановый бескислородный компонент бензина и которая приводит к дезактивации катализатора. Предпочтительным является катализатор, который способствует гидратации олефина при низкой температуре и сводит до минимума реакции олигомеризации олефинов:



В присутствии цеолитсодержащего катализатора процесс синтеза ДИПЭ протекает под давлением 7–14 МПа при температуре около 260°C. Длительность каталитического цикла обычно составляет 5–6 мес., затем требуется окислительная регенерация катализатора для выжига кокса. Выход ДИПЭ составляет 82% на свежее пропиленовое сырье при рециркуляции непревращенного олефина. Типичный состав продукта-сырца (% мас.): ДИПЭ — 89, олигомеры C_{6+} — 9,7, изопропанол — 1,3.

Проведенные фирмой «Mobil» испытания в автомобильном парке показали, что ДИПЭ является отличной высокооктановой добавкой, причем смешивание его с бензином не вызывает затруднений. Лабораторными испытаниями, проведенными фирмами США, установлено, что по обеспечению стабильности топлива, по совместимости с добавками, металлами и эластомерами ДИПЭ сопоставим с МТБЭ. Испытания

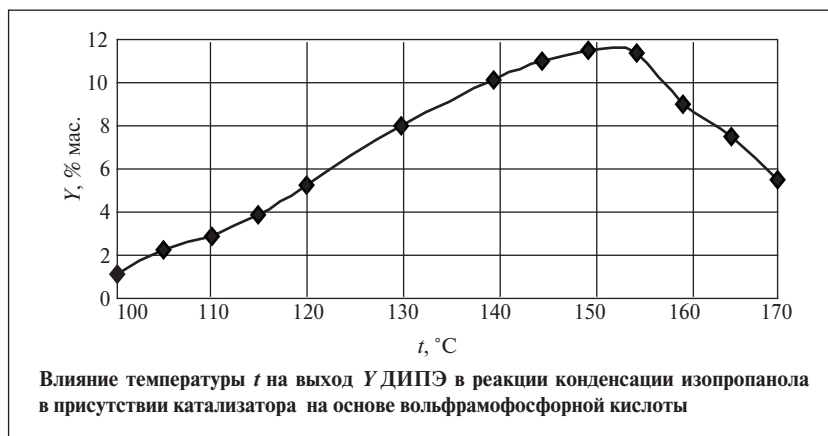
Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	МТАЭ	ДИПЭ
Плотность при 20°C, кг/м ³	746	746	775	750
Дорожное октановое число	110	109	102	105
Температура кипения, °C	55	73	86	69
Содержание кислорода, % мас.	18,2	15,7	15,7	15,7
Давление насыщенных паров (по Рейду), кПа	56	28	21	35
Теплота сгорания, МДж/л	21,8	23,2	23,2	23,4
Концентрация в бензине для достижения в нем 2,7% связанного кислорода, % об.	15,1	Нет данных	17,8	17,8

на автомобилях и моторных стендах показали, что характеристики управляемости автомобилем, чистоты двигателя и топливных систем для ДИПЭ и МТБЭ эквивалентны. Массовые и токсичные выбросы из автомобилей при использовании одинаковых по содержанию кислорода добавок ДИПЭ и МТБЭ практически одинаковы [4].

ДИПЭ выгодно отличается от МТБЭ повышенной температурой кипения, существенно меньшей летучестью и отсутствием токсичности. Другим преимуществом ДИПЭ является более широкая сырьевая база: кроме олефинов каталитического крекинга можно использовать пропилен процессов пиролиза, отходы производства ацетона и сивушные масла. Это весьма существенное преимущество в связи с исчерпанием источников изобутилена и изоамиленов для обеспечения прироста производства МТБЭ и МТАЭ. Более того, ДИПЭ можно получать практически на любом НПЗ, независимо от внешних источников метанола для этерификации. Исходные материалы для получения ДИПЭ на НПЗ полностью доступны. Применительно к НПЗ сырье представляет собой пропан-пропиленовую фракцию (ППФ), содержащую более 70% пропилена.

Экономика процесса синтеза ДИПЭ (по данным фирмы «Mobil»). Общие затраты на монтаж установки производительностью ~165 тыс. т/год (450 т/сут.) оцениваются в 25 млн. дол. США. Ниже приведены результаты анализа экономики процесса, выполненного при условии ежегодного возврата 12% инвестиций:

Расход сырья — пропилена, м³/сут.....	737,8
Степень чистоты пропилена, %.....	75
Объем производства ДИПЭ, м³/сут.....	595



Себестоимость ДИПЭ, дол./м³	196,7
стоимость сырья (1 м³ ППФ — 110 дол.).....	137,1
эксплуатационные затраты.....	37,0
возврат инвестиций (12%).....	22,6

Как видно, себестоимость 1 м³ ДИПЭ составляет менее 200 дол., что на 15–20% ниже опубликованных значений для производства МТБЭ в мировом масштабе.

Наши исследования показали, что синтез ДИПЭ может быть осуществлен на новом активном катализаторе в мягких условиях: температура — около 160°C, давление — ниже 3 МПа. Селективность процесса по суммарному выходу ДИПЭ и изопропанола выше 95%. Выход ДИПЭ составляет до 90% на свежее пропиленовое сырье при рециркуляции непревращенного олефина. В продуктах отсутствуют олигомеры. Ожидаемое время жизни катализатора — более 1 года.

Режим процесса подбирали исходя из условия обеспечения максимальной конверсии пропилена в изопропанол и ДИПЭ и минимального образования олигомеров. В качестве катализатора использовали соль вольфрамфосфорной гетерополиокислоты. Важнейшими переменными процесса являются температура

и отношение пропилен:вода в подаваемой смеси.

Увеличение температуры приводит к более высокой конверсии олефина, но снижает селективность процесса по простому эфиру. Как видно из рисунка, в исследуемом диапазоне температур выход ДИПЭ достигает максимума при температуре около 155°C. Его увеличение с повышением температуры от 100 до 155°C связано, очевидно, с ростом скорости целевой реакции. Снижение выхода ДИПЭ при температуре выше 160°C, по-видимому, объясняется ростом интенсивности побочной реакции образования пропилена. При температуре около 100°C конверсия изопропанола и выход ДИПЭ не превышают 1% мас.

Увеличение отношения пропилен:вода приводит к росту активности катализатора и конверсии олефина, что согласуется с тормозящим действием воды, однако при слишком высоком отношении селективность процесса по ДИПЭ снижается.

Вода существенно влияет на ход процесса. С увеличением ее содержания активность катализатора при изменении проходит через максимум. В отсутствие воды активность (степень превращения изопропанола $X_{ип} < 2\%$ мас.) и стабильность ($X_{ип} = 0$ через 40 мин работы) катализатора низкие. При добавлении максимального (7% мас.) количества воды катализатор

работает стабильно, но выход ДИПЭ не превышает 1,5% мас. Оптимальное содержание воды лежит в пределах 2–3% мас. В этих условиях выход ДИПЭ составляет 4,5–6,6% мас.

При увеличении выхода олигомеров длительность рабочего цикла катализатора может сократиться из-за образования кокса. И, наоборот, при низком отноше-

нии пропилен:вода селективность по эфиру увеличивается.

Очевидно, что при более мягком режиме процесса эксплуатационные и капитальные затраты на производство ДИПЭ снизятся, а следовательно, себестоимость ДИПЭ будет ниже себестоимости МТБЭ.

Таким образом, ДИПЭ представляет собой перспективный за-

менитель МТБЭ и МТАЭ, выгодно отличается от них отсутствием токсичности и пониженной себестоимостью производства. Обширная сырьевая база и гибкость технологии производства смеси ДИПЭ и изопропанола обуславливают возможность внедрения такого процесса на любом НПЗ, имеющем пропиленсодержащие потоки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. http://mosday.ru/info/article.php?parks_ecology-2006.
2. Гуреев А. А., Азев В. С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. — М.: Нефть и газ, 1996. — 444 с.
3. Thomas J. H. — Hydrocarbon Processing. — 1994. — N 5. — P. 66-G.
4. Cheng-How Mao, Soto J. L., Stoos J. A. et al. — In: Worldwide Solid Acid Process Conference, November 14–16, 1993, Houston, Texas.

Вниманию специалистов!

О. Н. Цветков

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

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

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

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

С. Н. Онойченко

ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

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