

Химия и технология топлив и масел

6(568)'2011

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

Свидетельство о регистрации
№ 01441.
Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

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

Главный редактор
А. И. Владимиров

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян

Редакционная коллегия

И. Б. Грудников
Л. Е. Злотников
Ю. Л. Ищук
И. П. Карлин
В. Л. Лашхи
А. Лукса
Б. К. Нефедов
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин

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

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

Содержание

ТЕХНОЛОГИЯ

- Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковинова, Д. Р. Шпербер.* 3
Применение донных отложений нефтяных резервуаров
в производстве кровельного материала

АППАРАТУРА

- Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, Е. А. Климцева,* 7
Н. Г. Годжаев, А. А. Бабынин, А. К. Калимуллин.
Разработка технических решений по повышению
производительности и эффективности работы установки
каталитического крекинга в ОАО «ТАИФ-НК»

ИССЛЕДОВАНИЯ

- Лей Ши, Шушень Гао, Сюн Вей.* 11
Физическое моделирование механизма работы обводненных
подземных хранилищ газа

- Фушен Чжан, Цзинь Оуян, Ювэй Хе,* 16
Дэвэй Ван, Синьфан Фэн.
Исследование стабильности эмульсии, добываемой
с помощью мицеллярно-полимерно-щелочного заводнения

- Г. И. Амануллаева, А. Г. Азизов,* 20
Р. В. Алиева, А. С. Аскерова.
Продукты этерификации, полученные
в присутствии новых полимерных катализаторов
сульфокатионитного типа

- Т. К. Ветрова, В. А. Морозов, В. А. Дорогочинская,* 25
О. В. Романова, Б. П. Тонконогов.
Эффективность различных типов
поглотителей сероводорода в мазуте

- Ю. В. Поконова.* 27
Получение асфальтолов из нефтяных остатков

- Ф. М. Аль-Новайзер, М. Абдалла, Е. Х. Эль-Моссалими.* 29
Использование N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додециланилина
в качестве ингибитора коррозии стали
в растворах соляной кислоты

ЭКОЛОГИЯ

- Ю. Н. Кахраманлы, Р. Ш. Гаджиева.* 36
Сорбционные характеристики сорбентов
на основе пенополивинилхлорида

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

- А. М. Данилов.* 41
Разработка и применение присадок к топливам
в 2006–2010 гг.

АЛФАВИТНЫЕ УКАЗАТЕЛИ

- Статьи, опубликованные в 2011 году. 52
Авторы статей, опубликованных в 2011 году. 55

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

6⁽⁵⁶⁸⁾'2011

Редактор

Н. Н. Петрухина

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

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

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

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

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

Contents

TECHNOLOGY

- E. R. Shperber, T. N. Bokovikova, and D. R. Shperber.* 3
Use of Oil Tank Bottom Deposits in Roofing Material Production
-

EQUIPMENT

- B. Z. Solyar, L. Sh. Glazov, E. A. Klimtseva,* 7
N. G. Godzhaev, A. A. Babynin, and A. K. Kalimullin.
Development of Designs for Enhancing Output
and Operation Efficiency of JSC «TAIF-NK» Catalytic Cracking Plant
-

RESEARCH

- Shi Lei, Gao Shusheng, and Xiong Wei.* 11
Physical Simulation of Mechanism of Operation
of Water-Flooded Underground Gas Storages

- Fusheng Zhang, Jian Ouyang, Yuwei He,* 16
Dewei Wang, and Xinfang Feng.
Study of Stability of Emulsion Obtained
by Micelle-Polymer-Alkali Flooding

- G. I. Amanullaeva, A. G. Azizov, R. V. Alieva,* 20
and A. S. Askerova.
Etherification Products Obtained in the Presence
of New Sulfonic Cation-Exchanger Type of Polymeric Catalysts

- ST. K. Vetrova, V. A. Morozov, V. A. Dorogochinskaya,* 25
O. V. Romanova, and B. P. Tonkonogov.
Effectiveness of Various Types of Absorbers
of Hydrogen Sulfide in Residual Fuel Oil

- Yu. V. Pokonova.* 27
Getting Asphaltols from Petroleum Resides

- F. M. Al-Nowaiser, M. Abdallah, and E. H. El-Mossalamy.* 29
N,N-di(polyoxyethylene)-4-dodecylaniline as Inhibitor
of Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions
-

ECOLOGY

- Yu. N. Kakhramanly and R. Sh. Gadzhieva.* 36
Sorption Properties of Sorbents Based
on Polyvinylchloride Foam
-

ANALYTICAL REVIEW

- A. M. Danilov.* 41
Development and Use of Fuel Additives during 2006–2010
-

INDEXES

- Articles Published in 2011. 52
Author Index, Numbers 1–6, 2011. 55

Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковикова, Д. Р. Шпербер

ООО «ЭЗИП»,
Кубанский государственный технологический университет

Применение донных отложений нефтяных резервуаров в производстве кровельного материала

Исследованы донные отложения нефтяных резервуаров; приведен расчет класса их опасности. Разработана технология получения кровельного материала из нефтешлама.

Ключевые слова: донные отложения нефтяных резервуаров, нефтешлам, кровельный материал, класс опасности.

В настоящее время экологическая безопасность становится стратегической задачей, влияющей на политическое и экономическое благополучие государства [1]. От экологической ситуации зависят качество жизни, здоровье, продолжительность жизни населения, т. е. будущее государства [2].

Ученые Европы даже ввели специальный термин для обозначения безопасного для окружающей среды вторжения человека в природу — *sustainability* — устойчивость. Модель устойчивости включает экологическую, экономическую и социальную устойчивость. Реализовать модель устойчивости, включив три ее составляющие в понятие «зеленый нефтезавод» — цель экологов нефтеперерабатывающих производств. Канонами проектирования «зеленых» нефтезаводов должны быть низкие эксплуатационные расходы, достигаемые благодаря высокой эффективности установок и сокращению потребления энергии и воды, сохранение здоровья человека, снижение негативного воздействия на окружающую среду.

Нефть поступает на нефтеперерабатывающие заводы в емкости, производственный запас в которых при снабжении завода по нефтепроводу, согласно ВНТП

81-85, должен составлять 3 сут. При хранении нефть расслаивается и на дно резервуара оседают нефтяные осадки (нефтешлам), состав и свойства которых зависят от свойств нефти. Нефтешлам нефтяного резервуара имеет пастообразное агрегатное состояние.

С целью определения опасности для окружающей среды мы провели расчет класса опасности нефтешлама в соответствии с методическими рекомендациями (Приказ МПР от 15.06.2001 № 511). Для этого расчетным методом определяли состав компонентов нефтешлама: содержание металлов — с помощью атомно-эмиссионного спектрометра, нефтепродуктов — с помощью ИК-спектрометра, влажность, зольность, содержание механических примесей — гравиметрическим методом. Ниже представлены результаты количественного анализа нефтешлама.

Влажность, %.....	16,8
Механические примеси, % ...	1,4
Зола механических примесей, %.....	58,6
Нефтепродукты, г/кг.....	725
Содержание металлов, мг/кг	
свинец.....	8,5
марганец	62
хром	7,06

железо.....	4489
алюминий.....	1532
медь.....	12
Остаток после кислотного растворения, %	3,6

Отнесение нефтешлама к классу опасности осуществляли на основании показателя K , характеризующего степень опасности веществ, составляющих нефтешлам. Показатель степени опасности K_i компонента отхода (нефтешлама) для окружающей среды рассчитывали по формуле:

$$K_i = C_i / W_i,$$

где C_i — концентрация (мг/кг отхода) i -го компонента в отходе; W_i — коэффициент степени опасности (мг/кг) i -го компонента опасного отхода для окружающей среды.

Коэффициент W_i — это условный показатель, численно равный содержанию компонента, ниже которого он не оказывает негативного воздействия на окружающую среду.

Показатель K степени опасности отхода для окружающей среды рассчитывали по формуле:

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_n,$$

где K_1, K_2, \dots, K_n — показатели степени опасности отдельных компонентов отхода для окружающей среды.

Для первичных показателей опасности компонента отхода в соответствии с Приказом МПР от 15.06.2001 № 511 присваивали баллы. Относительный параметр X опасности компонента отхода рассчитывали делением суммы баллов по всем первичным показателям на число этих показателей. Результаты расчета коэффициентов W_i степени опасности компонентов нефтешлама для окружающей среды и показателя K степени опасности отхода для окружающей среды представлены в табл. 1.

Коэффициент W_i рассчитывали по следующим формулам:

$$4 - 4/Z_i \text{ для } 1 < Z_i < 2;$$

$$\lg W_i = Z_i \text{ для } 2 < Z_i < 4;$$

$$2 + 4/(6 - Z_i) \text{ для } 4 < Z_i < 5,$$

где $Z_i = 4X_i/3 - 1/3$.

Исходя из значения показателя степени опасности отхода (247,57), по таблице «Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», определили его класс опасности: 3-й.

Донные отложения нефтяных резервуаров характеризуются низким содержанием механических примесей (1–2%) и металлов и высоким содержанием нефтепродуктов (72–95%). Перечисленные особенности позволяют найти способ высококвалифицированной переработки нефтяных шламов в смежных отраслях промышленности. Поскольку донные отложения нефтяных резервуаров в основном содержат асфальтены, смолы и парафины и представляют собой твердую массу с температурой плавления 56–60°C, одним из путей их утилизации может быть производство гидроизоляционных кровельных материалов.

Традиционно гидроизоляционные композиции готовят из нефтяных битумов, ценными свойствами которых, обусловив-

Таблица 1

Компоненты отхода	X_i	Z_i	$\lg W_i$	W_i , мг/кг	C_i , мг/кг	K_i
Оксиды железа	3,15	3,87	3,87	7413,1	14028,13	1,9
Марганец	3,42	4,23	4,26	18197	62	0,003
Свинец	2,75	3,33	3,33	2138	8,5	0,004
Медь	4	4	4	10000	12	0,0012
Хром	3,07	3,76	3,76	5754	7,06	0,001
Нефтепродукты	2,85	3,47	3,47	2951,2	725000	245,7
Сумма	–	–	–	–	–	247,57

шими их широкое применение в строительстве, являющаяся стойкость к воздействию кислот, щелочей и других агрессивных сред. Вместе с тем, под влиянием атмосферных явлений битумы стареют, их защитные свойства ухудшаются.

Современными требованиями к процессам производства новых строительных материалов являются обеспечение защиты окружающей среды, экономия природных ресурсов, безотходное производство на базе комплексной переработки побочных продуктов. Поэтому разработка новых гидроизоляционных материалов направлена на частичную или полную замену дефицитного и дорогого битума побочными продуктами и отходами.

Учитывая тот факт, что донные отложения нефтяных резервуаров и битум схожи по компонентному составу, можно полагать, что использование донных отложений обеспечит получение кровельного материала с заданными свойствами при более низких затратах.

Большая часть компонентов донных нефтяных отложений при невысоких температурах является водостойкой и малоактивной, что позволяет использовать нефтешлам в составах гидроизоляционных материалов, устойчивых к воздействию растворов слабых кислот и щелочей. Значительное содержание в нефтешламах парафинов свидетельствует о хороших антикоррозионных свойствах нефтешлама, которые могут проявляться в составе материалов длительное

время. Высокое содержание природных поверхностно-активных веществ обеспечивает прочные адгезионные связи с наполнителями. Поэтому улучшение состава нефтешлама практически не требуется.

Возможность применения донных отложений нефтяных резервуаров для гидроизоляции определяется требованиями к гидроизоляционным материалам. С одной стороны, связующие должны иметь небольшую вязкость, которая обеспечит приготовление качественной гидроизоляционной композиции при минимальной температуре, способной обеспечить возможность ее нанесения по толщине механическим способом.

С другой стороны, гидроизоляционные связующие должны быть устойчивы к старению при воздействии погодных-климатических факторов, теплоустойчивы, способны к деформации в широком диапазоне температур. Прочностные и деформационные свойства донных отложений нефтяных резервуаров определяются соотношением в их составе углеводородов, смол и асфальтенов. Так, низкое (0,01–0,07) отношение содержания асфальтенов к суммарному содержанию углеводородов и смол свидетельствует о легкоплавкости, пластичности и низкой прочности донных отложений. Поэтому в данном случае, донные отложения нефтяных резервуаров не могут использоваться в составах гидроизоляционных материалов без соответствующего улучшения структуры.

Одним из путей улучшения деформационных и прочностных свойств нефтешламов является их совмещение с полимерными термопластичными добавками. Известно, что термоэластопласты является наиболее эффективной добавкой к битумам, так как при нагревании расплавляются и при перемешивании образуют гомогенную смесь за очень малое время [3].

Проведенные нами исследования позволили разработать новый гидроизоляционный кровельный материал, применяемый для мягких кровель, а также для гидроизоляции подвальных помещений и фундаментов.

В состав исследуемых донных отложений нефтяных резервуаров входят парафины, церезины, асфальтены, асфальтогеновые кислоты, нафтены, а также вода и механические примеси. Содержание воды в нефтешламе колеблется от 2 до 17% мас., рН – 6,5–7.

Оптимальным при изготовлении гидроизоляционного кровельного материала для лучшего его проникновения и нанесения на поверхность является содержание в нефтешламе 15% мас. воды. При меньшем содержании

воды в нефтешламе требуется ее добавление в количестве

$$C = \frac{(15-V)G}{100},$$

где V – исходное содержание воды в нефтешламе, % мас.; G – содержание нефтешлама в смеси, % мас.

Входящие в состав нефтешлама смолы, асфальтены, тяжелые ароматические и парафиновые углеводороды окисляются на воздухе и твердеют, образуя хороший гидроизоляционный слой.

Гидроизоляционный кровельный материал готовили следующим образом [4]. В смеситель барабанного или пропеллерного типа подавали донные отложения нефтяных резервуаров, наполнитель и, в случае необходимости, воду. В качестве наполнителей применяли измельченную глину фракции 0,1–1 мм или керамзитовую пыль. При постоянном перемешивании температуру поднимали со скоростью 50 град./ч и выдерживали смесь при температуре 55–100°C в течение 15–35 мин. Полученный гидроизоляционный кровельный материал охлаждали до комнатной температуры.

Для испытания полученного кровельного материала на хрупкость, размягчение и температуроустойчивость использовали высушенную при температуре окружающей среды пластину размером 50×100×10 мм. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 11507–93.

Выявлено, что на хрупкость и термоустойчивость гидроизоляционного кровельного материала влияют температура приготовления смеси и время перемешивания.

Известно, что при рН гидроизоляционного кровельного материала ниже 7 возможна коррозия металлических частей покрываемых поверхностей, поэтому рН смеси в эксперименте составлял 7; 7,3; 7,5 и 7,8. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Как видно, предложенный способ обеспечивает получение гидроизоляционного кровельного материала с высокими качественными характеристиками (образцы 1–6) при небольшом времени его приготовления.

Следует отметить, что при увеличении или уменьшении температуры перемешивания (образцы 7, 8), а также при уменьшении

Таблица 2

Номер образца	Условия приготовления			Состав смеси, % мас.			Характеристики гидроизоляционного материала		
	температура, °С	продолжительность перемешивания, мин	рН	нефтешлам	наполнитель	вода (вводится дополнительно)	температура, °С		температуроустойчивость, °С
							хрупкости по Фраасу	размягчения	
1	75	25	7,3	60	40	Отс.	–37	При 150°C не наблюдалось	110
2	60	20	7,5	50	50	Отс.	–36	То же	110
3	95	30	7,0	65	35	Отс.	–36	То же	111
4	75	25	7,3	60	40	Отс.	–36	То же	112
5	60	25	7,0	60	40	7,8	–37	То же	112
6	75	25	7,0	60	40	3,8	–37	То же	110
7	55	30	7,0	65	35	Отс.	–15	То же	При 90°C появились трещины
8	100	30	7,0	65	35	Отс.	–15	То же	То же
9	95	15	7,0	65	35	Отс.	–13	То же	То же
10	95	35	7,0	65	35	Отс.	–17	То же	112
11	95	30	7,8	65	35	Отс.	–36	То же	110

продолжительности перемешивания (образец 9) температуроустойчивость гидроизоляционного материала уменьшается, а температура хрупкости повышается. При увеличении продолжительности перемешивания (образец 10) свойства полученного материала сохраняются.

Таким образом, приготовленный предлагаемым способом гидроизоляционный кровельный материал отличается высокими температуроустойчивостью, температурой размягчения, низкой температурой хрупкости. Оптимальное содержание в нефтешламе воды состав-

ляет 15%мас; рН смеси – 7–7,5; температура перемешивания смеси – 60–90°С. Увеличение продолжительности перемешивания выше 30 мин не влияет на качество гидроизоляционного кровельного материала и, следовательно, нерационально.

*Bottom deposits of oil tanks are studied and the hazard class of these deposits is calculated.
A technology is developed for producing roofing material from oil sludge.*

Key words: *bottom deposits of oil tanks, oil sludge, roofing material, hazard class.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурдаев М. Н., Ватутин В. М., Ежов С. А. и др. — Информационно-измерительные и управляющие системы. — 2007. — Т. 5. — № 7. — С. 26–29.
2. Артёмов А. В., Брыкин А. В., Иванов М. Н. и др. — Российский химический журнал. — 2008. — Т. LII. — № 4. — С. 4.
3. Бойченко В. Е., Резниченко П. Т., Фетисова В. М. Эффективные гидроизоляционные материалы в строительстве. — Днепропетровск: Проминь, 1970. — 119 с.
4. Пат. 2175661 (РФ).

13 декабря 2011 года исполняется 80 лет Герою Социалистического труда,
доктору технических наук, профессору
Гумеру Гарифовичу Теляшеву

Более 60 лет Гумер Гарифович посвятил нефтепереработке и по праву считается одним из создателей отечественной отраслевой науки. Он является автором более 100 патентов и авторских свидетельств, около 250 научно-технических публикаций. Ученики Гумера Гарифовича с благодарностью отмечают его организационную и творческую деятельность.

В настоящее время Гумер Гарифович возглавляет ООО «Проектно-технологический институт НХП», и является Главным технологом и членом Ученого совета ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан».

Высочайшая образованность и профессионализм Гумера Гарифовича, внимательное отношение к людям достойны уважения и восхищения!

Уважаемый Гумер Гарифович!
От всей души поздравляем Вас с юбилеем!
Желаем Вам успехов в научной деятельности,
долгих лет жизни!

Коллективы
ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан»
и ООО «Проектно-технологический институт НХП»

*Сердечно поздравляем Гумера Гарифовича Теляшева
с 80-летием!*

*Желаем крепкого здоровья,
дальнейших успехов в профессиональной деятельности.*

*Редколлегия журнала
"Химия и технология топлив и масел"*

Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, Е. А. Климцева,
Н. Г. Годжаев, А. А. Бабынин, А. К. Калимуллин

ООО «Автотехпроект»,
ОАО «ТАИФ-НК»

Разработка технических решений по повышению производительности и эффективности работы установки каталитического крекинга в ОАО «ТАИФ-НК»

Описаны результаты разработки и внедрения комплекса технических решений, направленных на совершенствование технологии процесса и модернизацию оборудования реакторного блока установки каталитического крекинга в ОАО «ТАИФ-НК», позволивших существенно повысить производительность, эффективность и стабильность работы установки.

Ключевые слова: каталитический крекинг, реакторный блок, реактор, регенератор, сырьевые форсунки, циклоны, торможение термических реакций, сепарационная зона, циркуляция катализатора, бензиновая фракция, октановое число.

Комплекс каталитического крекинга (КК) эксплуатируется в ОАО «ТАИФ-НК» с 2006 г. В его состав входят установки КК с псевдоожиженным слоем катализатора, гидроочистки тяжелой бензиновой фракции КК, производства метил-*трет*-бутилового и *трет*-амилметилового эфиров (последняя введена в эксплуатацию в 2008 г.). Установка КК была сооружена на базе выведенного из эксплуатации блока дегидрирования изопентана, по аппаратурному оформлению сходного с установкой КК. При реконструкции реакторного блока были смонтированы прямоточный реактор КК, новые внутренние устройства реактора и регенератора, транспортные линии катализатора, выносная система пылеочистки дымовых газов регенерации. Проектная мощность установки КК по сырью — 800 тыс. т/год.

Сырьем установки КК является смесь прямогонного вакуумного газойля и остатка газового конденсата (содержание последнего

составляет 8–12% мас.) со следующими характеристиками: плотность при 20°C — 910–912 кг/м³, пределы выкипания — 320–565°C, коксуемость по Конрадсону — 0,17–0,2% мас., содержание серы и азота — соответственно 2 и 0,9% мас., содержание ванадия и никеля — 1–1,5 млн⁻¹.

После успешного освоения комплекса КК [1] была поставлена задача увеличения его производительности до 1 млн т/год с одновременным повышением выхода и качества целевых продуктов. Для разработки технических решений по увеличению производительности установки КК были выполнены комплексные технологические, теплокинетические и газодинамические расчеты реакторного блока с применением математической модели процесса КК, калибровку которой осуществляли по данным фиксированного пробега установки. При расчетах учитывали, что реакторный блок должен устойчиво функционировать при изменении производительности в пределах 60–110% от проектной.

По результатам расчета было рекомендовано повысить рабочее давление в реакторе и регенераторе соответственно на 20 и 27%, что позволило оставить без изменения большую часть оборудования реакторного блока и одновременно обеспечить оптимальный баланс давлений в циркуляционном контуре катализатора. Такое повышение рабочего давления в аппаратах допустимо, поскольку их расчетное давление существенно выше, а увеличенное давление воздуха на входе в транспортную линию регенератора ниже давления нагнетания воздушного компрессора.

В рамках выполненных расчетов были оптимизированы расходы технологических потоков в прямоточный реактор и отпарную секцию реактора. Рециркуляция потоков легкого и тяжелого газойлей была исключена по причине отсутствия ее положительного влияния на процесс. Были проведены поверочные расчеты всех узлов оборудования реакторного блока.

Расчет сырьевых форсунок прямоточного реактора показал,

что при заданном газодинамическом режиме их эксплуатации сохраняется заметный потенциал для повышения эффективности распыления сырья. Однако интенсификация работы существующих форсунок путем увеличения расхода через них водяного пара не представлялась возможной из-за конструктивных особенностей их наконечника, который подвергался эрозионному износу даже при умеренной скорости истечения паросырьевой струи. В связи с этим было принято решение о замене этих форсунок на высокоэффективные форсунки оригинальной конструкции [2].

В новых форсунках предусматривается трехстадийное диспергирование сырья последовательно в паровом дробителе, модифицированном сопле Вентури и щелевом наконечнике. В паровом дробителе осуществляется предварительное диспергирование сырья путем обработки его встречными высокоскоростными струями водяного пара. Поток сырья подается в камеру дробителя таким образом, чтобы обеспечить его отрыв от стенок камеры. Это позволяет существенно снизить диссипацию высокоскоростных струй водяного пара в пристенной области и способствует их формированию с аккумулярованием максимальной кинетической энергии. В результате достигается эффективное дробление капель сырья во встречных радиально ориентированных струях водяного пара. Диспергирование сырья в модифицированном сопле Вентури позволяет измельчить образовавшиеся в паровом дробителе капли и предотвратить расслоение паросырьевых потоков. Окончательное распыление сырья в восходящий поток регенерированного катализатора осуществляется через щелевой наконечник, который формирует плоскую веерообразную струю, способствующую более равно-

мерному распределению сырья по поперечному сечению прямого реактора. Распределение скоростей потоков сырья и водяного пара по конструктивным элементам форсунок рассчитывается так, чтобы создать максимальную скорость в тех элементах, в которых кинетическая энергия паровой фазы при диспергировании сырья расходуется наиболее эффективно.

Рассматриваемые форсунки обеспечивают тонкодисперсное и однородное распыление сырья с образованием капель размером менее 100 мкм. Эффективность форсунок сохраняется в широком диапазоне изменения производительности установки. В результате монтажа в период капитального ремонта установки в 2009 г. новых сырьевых форсунок выход сухого газа снизился на 0,5% мас., выход бензиновой фракции увеличился на 0,6% мас., ее октановое число возросло на 0,5 ед. по ММ (благодаря повышению конверсии сырья).

В соответствии с исходным проектом на выходе из прямого реактора установлено сепарационное устройство — циклоны грубого разделения, предназначенные для эффективного отделения от продуктов крекинга отработанного катализатора. Из циклонов продукты крекинга выводились в сепарационную зону, откуда после довольно продолжительного (20–30 с) пребывания поступали на дополнительную очистку от катализаторной пыли в одноступенчатые циклоны реактора. Такую систему пылеулавливания реактора называют открытой системой циклонов. Ее недостатком является пониженная селективность по бензину и высокий выход сухого газа и диолефинов в процессе КК, что обусловлено протеканием в сепарационной зоне реактора нежелательных термических реакций вследствие продолжительного

пребывания в ней паров продуктов крекинга.

Как показали результаты газодинамических расчетов, «узким местом» при работе установки с увеличенной производительностью станет высокая линейная скорость паров в конструктивных элементах одноступенчатых циклонов реактора, заметно превышающая максимально допустимую даже при условии повышения давления в реакторе согласно вышеприведенным рекомендациям. Это будет способствовать ускоренному эрозионному изнашиванию циклонов. Другое следствие этого — увеличение перепада давления в циклонах реактора с повышением уровня слоя катализатора в пылевозвратном стояке до бункера циклонов, что приведет к увлечению уловленных частиц восходящим вихревым потоком и снижению эффективности пылеулавливания в циклонах.

На пылевозвратном стояке применявшихся циклонов реактора был смонтирован затворный клапан устаревшей конструкции, предусматривающей установку затворной плиты на подвесных кольцах, которые в процессе эксплуатации подвергались деформации. Это приводило к перекоосу плиты и ее неплотному прилеганию к кромкам выводного отверстия клапана. Кроме того, конструкция крепления горизонтальных связей пылевозвратных стояков была недостаточно надежна.

Для устранения указанных недостатков был разработан комплекс технических решений по модернизации внутреннего оборудования реактора, предусматривающий монтаж устройства для торможения нежелательных термических реакций в сепарационной зоне [3], а также новых высокоэффективных циклонов большего размера с более надежной конструкцией крепления горизонтальных связей пыле-

возвратных стояков и усовершенствованными затворными клапанами (см. рисунок).

Устройство для торможения термических реакций включает цилиндрические камеры, соединяющие газыводные патрубки циклонов грубого разделения и входные патрубки одноступенчатых циклонов. В этом устройстве предусматриваются каналы для ввода паров из отпарной секции реактора. Их расположение выбирается так, чтобы создать в циклонах грубого разделения более высокое давление, чем в сепарационной зоне. Это способствует устойчивому течению уловленного в циклонах катализатора по пылевозвратным стоякам, в том числе при пуске установки, когда риск потери газодинамического напора слоя катализатора в стояках весьма высок. Пылевыпускное отверстие пылевозвратных стояков циклонов грубого разделения погружается в псевдооживленный слой катализатора отпарной секции для обеспечения газодинамического затвора и предупреждения интенсивного поступления продуктов крекинга по пылевозвратным стоякам в нижнюю часть сепарационной зоны.

Парообразные продукты крекинга поступают из циклонов грубого разделения в цилиндрические камеры устройства для торможения термических реакций в состоянии вихревого потока, обладающего повышенной кинетической энергией. Для предупреждения рециркуляции части этого потока через каналы, соединяющие устройство для торможения термических реакций с сепарационной зоной реактора, предусматриваются конструктивные решения, направленные на быстрое разрушение вихревого потока с преобразованием его в поступательный турбулентный.

Новые одноступенчатые циклоны реактора характеризу-

ются сравнительно высокими отношением длины к диаметру цилиндрической части корпуса и отношением поперечного сечения корпуса к площади сечения входного патрубка. Выбранные геометрические параметры циклонов обуславливают как их высокую эффективность пылеулавливания, так и высокую стойкость к эрозионному изнашиванию. Размеры циклонов и газодинамический режим их работы оптимизированы с учетом запланированного повышения производительности установки и увеличения продолжительности межремонтных пробегов.

На конце пылевозвратного стояка циклонов устанавливается усовершенствованный клапан с вертикальной затворной плитой. Устройство подвески затворной плиты обеспечивает ее плотное прилегание к кромкам выводного патрубка. Более прочная конструкция ограничительной рамы способна выдерживать значительные циклические нагрузки при повышенной температуре. Для придания устойчивости системе циклонов предусматривается новая, более надежная конструкция горизонтальных связей, включающая один пояс горизонтальных связей между циклонами и два пояса горизонтальных связей между пылевозвратными стояками. Внутренняя поверхность циклонов реактора и устройства для торможения термических реакций футеруется эрозионностойким бетоном, наносимым на панцирную сетку. Циклоны соединяются с устройством для торможения термических реакций при помощи горизонтальных патрубков прямоугольного сечения.

В результате установки нового оборудования система пылеулавливания реактора была преобразована в так называемую замкнутую систему циклонов, в которой продукты крекинга из циклонов грубого разделения поступают

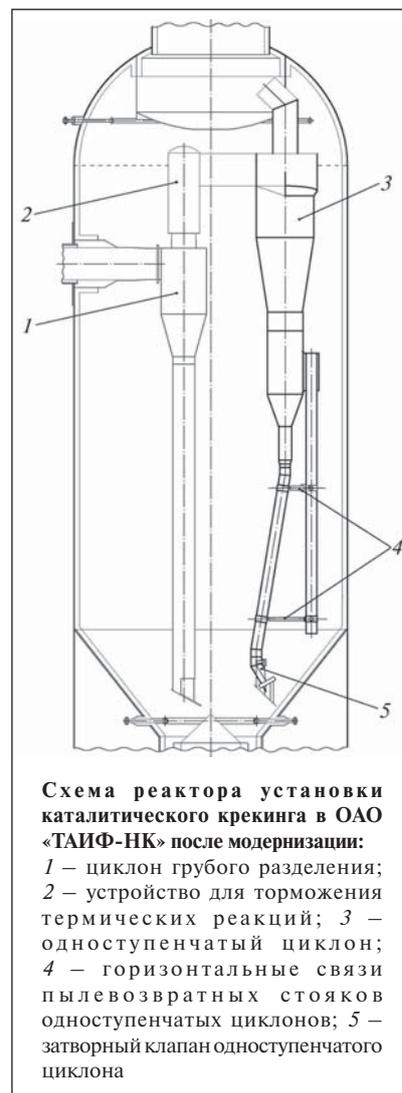


Схема реактора установки каталитического крекинга в ОАО «ТАИФ-НК» после модернизации:
1 – циклон грубого разделения; 2 – устройство для торможения термических реакций; 3 – одноступенчатый циклон; 4 – горизонтальные связи пылевозвратных стояков одноступенчатых циклонов; 5 – затворный клапан одноступенчатого циклона

через устройство для торможения термических реакций непосредственно во входные патрубки одноступенчатых циклонов, минуя сепарационную зону. Благодаря этому продолжительность пребывания паров в сепарационной зоне уменьшается до менее 2 с, что способствует снижению доли нежелательных реакций термического крекинга.

Описанные технические решения по модернизации внутреннего устройства реактора были реализованы в период капитального ремонта установки в 2010 г. В результате заметно снизились выход сухого газа и дельта кокса при тех же температурах крекинга и нагрева сырья, что и до модер-

низации. Это позволило повысить температуру крекинга на 6–7° увеличением кратности циркуляции катализатора. В результате выход бензиновой фракции повысился на 1% мас., а выход тяжелого газойля (крекинг-остатка) снизился на 1,3% мас. Несмотря на повышение температуры крекинга, выход сухого газа снизился на 0,7% мас., содержание бутадиена в бутан-бутиленовой фракции уменьшилось на 20% отн. Содержание механических примесей в остатке, выводимом снизу ректификационной колонны, снизилось с 0,06 до 0,04% мас. Все эти изменения происходили в условиях повышения производительности установки на 7% отн. по сравнению с базовой.

При эксплуатации установки КК периодически наблюдались колебания перепада давления на шиберной задвижке регенерированного катализатора, что приводило к дестабилизации технологического режима. Эти колебания были обусловлены следующими причинами: низким содержанием мелких (с размером менее 40 мкм) фракций в равновесном катализаторе (2–3% мас. при норме 5–8% мас.), недостаточным количеством ярусов аэрации в напорном стояке регенерированного катализатора и в ряде случаев попаданием в напорный стояк крупных фрагментов панцирной сетки и

бетона из футеровочного покрытия корпуса, а также оторванных горизонтальных связей циклонов регенератора. Последнему способствовало расположение входного отверстия, предназначенного для ссыпания катализатора из регенератора в напорный стояк, непосредственно в нижнем днище регенератора, где обычно скапливаются фрагменты поврежденных участков футеровки или внутреннего оборудования.

Для повышения содержания мелких фракций в равновесном катализаторе, кроме замены одноступенчатых циклонов реактора, были реализованы следующие технические мероприятия: укорочены пылевозвратные стояки циклонов первой ступени регенератора и установлены на их концах затворные клапаны, которые не были предусмотрены в исходном проекте, понижен уровень псевдооживленного слоя в регенераторе, смонтирован узел регулирования фракционного состава катализатора (дробитель), который периодически включается в работу. После реализации этих мероприятий содержание мелких фракций в равновесном катализаторе повысилось до 5–7% мас.

Для более равномерного распределения аэрационного воздуха по высоте напорного стояка были установлены три дополнительных

яруса аэрации, на всех линиях подвода воздуха к аэрационным штуцерам были установлены подпорные диафрагмы (шайбы). Для предупреждения попадания фрагментов футеровки или оборудования в напорный стояк на его входе была смонтирована предохранительная решетка, изготовленная из круглых прутков. Специальная конструкция крепления решетки обеспечивает компенсацию температурного расширения стали при нагревании. Также была изменена конструкция крепления горизонтальных связей циклонов регенератора для исключения их обрыва. Вышеперечисленные меры позволили стабилизировать перепад давления на шиберной задвижке регенерированного катализатора и повысить его примерно на 0,01 МПа.

В результате внедрения комплекса технических решений, направленных на совершенствование технологии процесса КК, модернизацию оборудования реакторного блока, оптимизацию параметров технологического режима установки, ее производительность по сырью была повышена на 35% (с 800 до 1080 тыс. т/год), выход бензина (летнего) увеличился с 47,6 до 50,2% мас., октановое число (по ММ) тяжелой фракции бензина после гидроочистки увеличилось с 80,0 до 80,8 ед.

The results of development and introduction of a set of designs aimed at improving process technology and modernization of equipment of the reactor assembly of the JSC «TAIF-NK» catalytic cracking plant, which help markedly raise the output, efficiency, and stability of operation of the plant, are reported.

Key words: *catalytic cracking, reactor assembly, reactor, regenerator, feedstock injectors, cyclones, inhibition of thermal reactions, separation zone, catalyst recycling, gasoline fraction, octane number.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин В. М., Забелинская Е. Н., Соляр Б. З. и др. — Мир нефтепродуктов. — 2008. — № 4. — С. 12–14.
2. Патент № 2412231 (РФ).
3. Патент № 2410412 (РФ).

Лей Ши, Шушень Гао, Сюнь Вей

Institute of Porous Fluid Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Langfang Branch, PetroChina Research Institute
of Petroleum Exploration and Development

Физическое моделирование механизма работы обводненных подземных хранилищ газа

В соответствии с характеристиками обводненного подземного хранилища газа была разработана физическая модель закачки/отбора газа, выполнено моделирование строительства и работы хранилища.

На основе графика работы обводненного подземного хранилища газа и перколяционного механизма газа и воды в обводненном коллекторе выявлены значимые характеристики обводненных хранилищ, в том числе пористость, обводненность, степень гетерогенности коллектора и схема эксплуатации.

Оказалось, что обводненность и гетерогенность коллектора являются определяющими параметрами обводненных хранилищ. Показано, что гомогенные коллекторы следует использовать в качестве основного горизонта подземного хранилища газа. При закачке и отборе газа из хранилища следует принимать во внимание содержание воды в коллекторе.

Ключевые слова: обводненный газовый коллектор, подземное хранилище газа, физическое моделирование, перколяционный механизм, гетерогенность.

Подземные хранилища газа (ПХГ) являются одним из эффективных методов хранения природного газа с целью регулирования несоответствия между его спросом и поставками [1]. Обводненные ПХГ могут быть подземными газохранилищами в водоносных пластах и подземными хранилищами в истощенных коллекторах газа. Несмотря на то, что теоретические исследования ПХГ постепенно развиваются, обводненных ПХГ известно немного. Считается, что распределение газа и воды в порах коллектора изменяется в результате взаимодействия газа и воды в процессе строительства и эксплуатации обводненного ПХГ. Первоначально коллектор насыщен водой, которая вытесняется газом при его закачке. При замещении воды газом первая из небольших пор через устья устремляется в крупные поры. С увеличением числа циклов закачки/отбора газа поток в порах усиливается, повышается газонасыщенность коллектора, соответственно возрастает емкость обводненного ПХГ [2].

На работу обводненных ПХГ влияют характеристики коллектора, наличие донной воды, гетерогенность коллектора, график работы ПХГ [3, 4]. В процессе эксплуатации обводненных ПХГ с увеличением числа циклов закачки/отбора газа распределение газа и воды усложняется, способность газа к перемещению снижается [5–7], характер изменения запасов газа и объема отбираемого газа становится невозможно предсказать [8, 9]. В этой связи создание системы оценки возможности работы обводненных ПХГ имеет практическое значение. Цель данной работы — исследование механизма работы обводненных ПХГ с помощью физической модели, которая станет основой для технико-экономического обоснования строительства обводненных ПХГ.

Упрощенная модель обводненного ПХГ показана на **рис. 1**. Рабочее давление в ПХГ составляло 13–30,5 МПа, остаточные запасы перед строительством ПХГ — $9,88 \cdot 10^8$ м³, соленость пластовой воды — 8000 млн⁻¹. После 6 ци-

клов закачки/отбора суммарный объем закачанного газа достиг $24,59 \cdot 10^8$ м³, суммарный объем извлеченного газа — $19,87 \cdot 10^8$ м³, степень извлечения газа — 81%. Эксплуатационные динамические характеристики ПХГ приведены в **табл. 1**.

В процессе разработки модели рассматривали рабочие условия при эксплуатации ПХГ: наличие донной воды, гетерогенность коллектора, изменение рабочего давления [10, 11], продолжительность и число циклов закачки/отбора газа. На основе характеристик строящегося и находящегося в эксплуатации обводненного ПХГ разрабатывали физическую модель закачки/отбора (**рис. 2**).

Перед разработкой модели осуществляли накопление газа, подготовительные работы, увеличение вместимости ПХГ и 6 циклов закачки/отбора газа. Основными параметрами, регистрируемыми в процессе моделирования, являлись объем закачанного и отобранного газа, объем извлеченной воды и рабочее давление. Физическое моде-

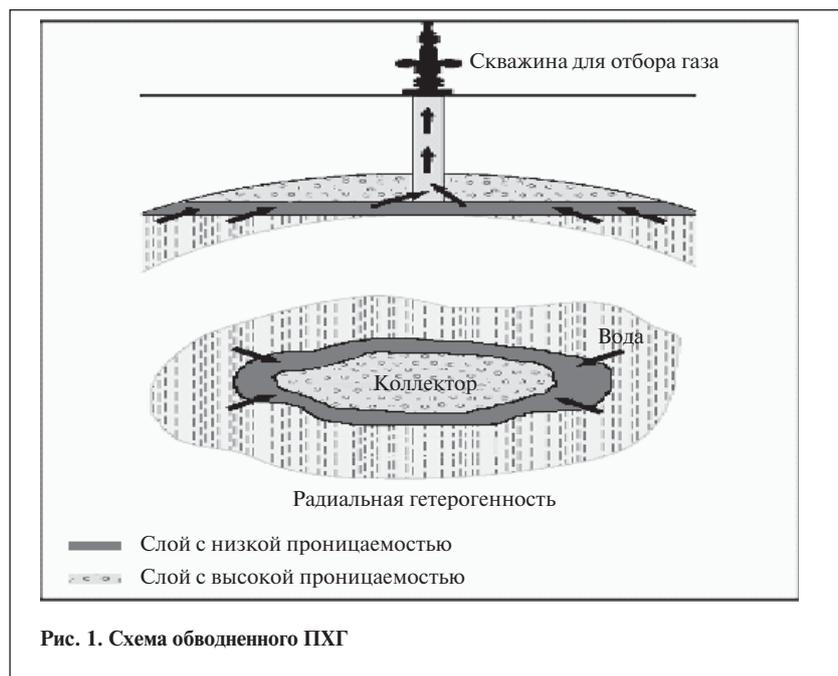


Рис. 1. Схема обводненного ПХГ

Таблица 1

Цикл	Емкость, 10^8 м^3	Объем, 10^8 м^3			Рабочее давление, МПа
		закачанного газа	извлеченного газа	извлеченной воды	
1	11,47	1,59	0,94	0,19	21,45–13,80
2	15,07	4,54	3,89	1,88	30,80–12,23
3	16,35	5,17	1,18	0,05	31,08–24,65
4	17,86	2,69	3,3	1,72	29,81–17,67
5	19,09	4,53	5,18	0,92	30,65–14,22
6	19,98	6,07	5,38	0,98	31,35–15,26

лирование включало следующие стадии:

- измерение проницаемости керна;
- накопление газа, вытеснение воды газом до состояния связанной воды, после этого — вытеснение газа водой до остаточного газа;
- увеличение вместимости ПХГ и закачка газа — вытеснение воды газом осуществляли при постоянном расходе газа до тех пор, пока газ не появится на выходе, затем кран на выходе закрывали и поддерживали расход закачиваемого газа постоянным; когда давление на выходе достигало верхнего предела, кран на входе закрывали;
- отбор газа — открывали кран на входе, расход отбираемого газа

поддерживали постоянным до тех пор, пока давление не достигнет нижнего предела, после этого кран на входе закрывали;

- закачка и отбор газа — 6 циклов.

На основе сопоставления реального исследуемого ПХГ и его модели с целью определения скорости отбора газа в модели была разработана упрощенная модель скважин для отбора газа. Горизонтальное расстояние между скважинами составляло a , вертикальное расстояние — b , толщина коллектора — h , область одной скважины — $A = ab$ (рис. 3). В физической модели был реализован небольшой радиальный поток и линейный поток около забоя ствола скважины, а также прямой поток (рис. 4). В качестве упрощенной модели потока был выбран прямоугольник, ширина которого равна a , длина b , толщина h , продуктивность центральной скважины составляла Q . В соответствии с симметрией, экспериментальная модель была эквивалентна 1/2 упрощенной реальной модели. Таким образом, исследовали 1/2 реальной модели (рис. 5, 6). Взаимосвязь экспериментальной модели и реальной ПХГ представлена следующими уравнениями:

$$\frac{q_1}{A_1} = \frac{q_2}{A_2}; \quad \eta_1 = \frac{q_1}{A_1} \frac{T_1}{\phi_1 L_1};$$

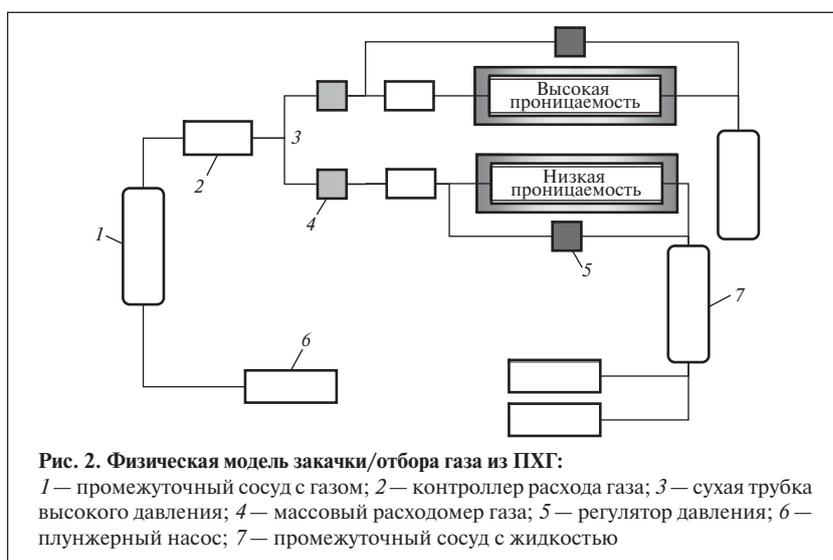


Рис. 2. Физическая модель закачки/отбора газа из ПХГ:

1 — промежуточный сосуд с газом; 2 — контроллер расхода газа; 3 — сухая трубка высокого давления; 4 — массовый расходомер газа; 5 — регулятор давления; 6 — плунжерный насос; 7 — промежуточный сосуд с жидкостью

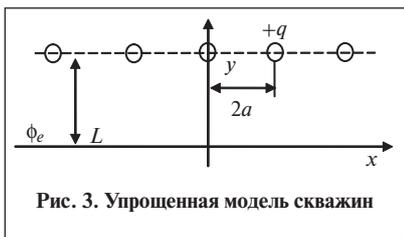


Рис. 3. Упрощенная модель скважин



Рис. 6. Упрощенная экспериментальная модель потоков

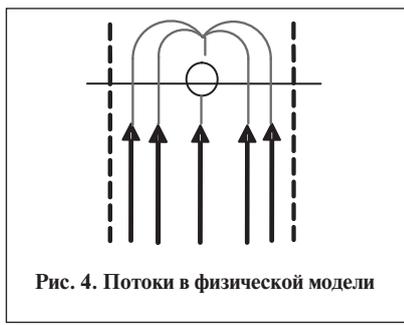


Рис. 4. Потоки в физической модели



Рис. 5. Упрощенная реальная модель потоков

$$\eta_2 = \frac{q_2}{A_2 \phi_2 L_2} T_2; \quad \eta_1 = \frac{\phi_2 L_2}{\phi_1 L_1} \eta_2,$$

где индекс 1 соответствует экспериментальной модели, 2 — реальному ПХГ; η — простая переменная времени; q — количество продукции скважины; T — продолжительность отбора; ϕ — порозность коллектора.

На основе указанной взаимосвязи, расход отбираемого газа

в физической модели составил 7,207 мл/с, а закачиваемого газа — 4,118 мл/с.

В процессе физического моделирования закачки/отбора газа были получены динамические характеристики. На основе уравнения равновесия коллектора газа с упругим режимом вычисляли основные параметры физической модели.

Доступные запасы газа в ПХГ:

$$G_{ig} = Q(P_{ig}/Z_{ig} T_{ig}) / (P_{max}/Z_{max} T_{max} - P_c/Z_c T_c),$$

где G_{ig} — доступные запасы газа в ПХГ; P_{ig} — статическое давление в ПХГ при величине продукции центральной скважины, равной Q ; Z_{ig} — коэффициент отклонения газа от идеального при величине продукции центральной скважины, равной Q ; T_{ig} — температура в ПХГ при величине продукции центральной скважины, равной Q ; P_{max} — статическое давление на входе ПХГ; Z_{max} — коэффициент отклонения газа от идеального при давлении P_{max} ; T_{max} — температура в ПХГ при статическом давлении P_{max} ; P_c — статическое давление на выходе ПХГ; Z_c — коэффициент отклонения газа от идеального при давлении P_c ; T_c — температура в ПХГ при статическом давлении P_c .

Доступный объем пор:

$$V_p = (P_{sc}/T_{sc}) G_{ig} (Z_s T/P_s),$$

где V_p — доступный объем пор; P_{sc} — нормальное атмосферное давление; T_{sc} — температура воздуха; P_s — статическое давление в ПХГ; Z_s — коэффициент отклонения газа от идеального при давлении в ПХГ; T — температура в ПХГ при давлении P_s .

Доступная емкость:

$$G_{max} = (T_{sc}/P_{sc}) V_p P_{max} / (Z_{max} T),$$

где G_{max} — доступные запасы газа в ПХГ при статическом давлении P_{max} .

Доступный буферный объем газа:

$$G_c = (T_{sc}/P_{sc}) V_p P_c / (Z_c T),$$

где G_c — доступные запасы газа в ПХГ при статическом давлении P_c .

Доступный рабочий объем газа:

$$G_{wm} = (T_{sc}/P_{sc}) V_p / T (P_{max}/Z_{max} - P_c/Z_c),$$

где G_{wm} — доступный отбор газа из ПХГ.

Принимая во внимание реальные условия эксплуатации обводненного ПХГ [12], было проведено моделирование 6 циклов закачки/отбора газа. Результаты моделирования закачки и отбора газа приведены в табл. 2.

В соответствии с результатами физического моделирования исследовали график работы обводненного ПХГ. При сравнении указанных результатов с результатами реальной эксплуатации ПХГ

Таблица 2

Цикл	Запасы газа в ПХГ, мл	Доступные запасы газа, мл	Газонасыщенность, %	Доступная газонасыщенность, %	Степень заполнения газом пор, %	Доступная степень заполнения газом пор, %
1	16024,91	11408,03	34,3	18,3	57,6	30,8
2	16398,09	12131,98	34,9	19,5	58,6	32,7
3	17045,01	13331,73	35,9	21,4	60,2	35,9
4	17760,48	14163,33	36,9	22,7	62,1	38,2
5	18650,9	15183,14	38,3	24,4	64,4	40,9
6	19589,41	16828,66	39,7	27,0	66,8	45,4

Примечание. Исходная газонасыщенность — 59,5%, газонасыщенность обводненного ПХГ — 27,4%.

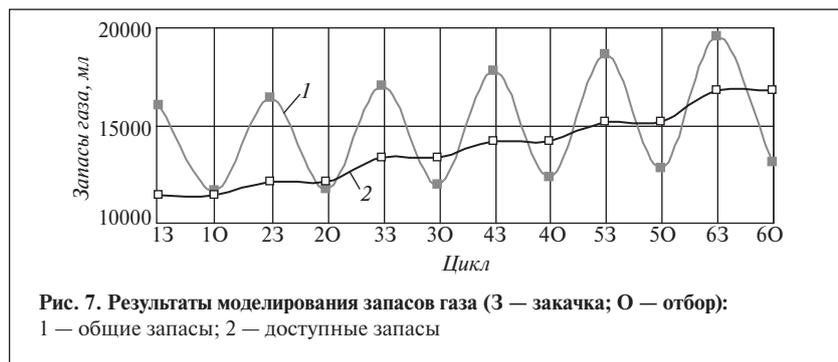


Рис. 7. Результаты моделирования запасов газа (З — закачка; О — отбор): 1 — общие запасы; 2 — доступные запасы

была обнаружена высокая степень соответствия.

Запасы газа. В процессе физического моделирования под влиянием вытеснения воды газом пространство, заполненное газом, непрерывно увеличивалось и, соответственно, возрастали запасы газа. С увеличением запасов газа и числа циклов закачки/отбора возрастали доступный объем пор и доступная емкость. После формирования полости, заполненной газом, увеличение запасов газа прекратилось. После 6 циклов закачки/отбора накопленный прирост запасов газа достиг 22,4%, доступных запасов — 47,5% (рис. 7).

Газонасыщенность. В соответствии с капиллярной абсорбцией, вода из мелких пор перетекает в крупные, поэтому недоступный объем пор, занятых водой, при закачке/отборе газа постепенно уменьшается. Эти поры становятся доступными для газа. Доступная газонасыщенность коллектора повышается и, соответственно, возрастает доступная емкость. После 6 циклов закачки/отбора газа доступная газонасыщенность увеличилась с 18,3 до 27%, степень заполнения доступных пор — с 30,8 до 45,4%, недоступная газонасыщенность коллектора снизилась с 16 до 12,7%, степень заполнения недоступных пор (занятых водой) — с 26,9 до 21,4% (рис. 8).

Степень заполнения доступных пор. Гетерогенность коллектора определяет степень заполнения

доступных пор. После 6 циклов закачки/отбора в процессе моделирования доступная газонасыщенность коллектора низкой проницаемости увеличилась с 11,2 до 17,7%, степень заполне-

ния доступных пор — с 22,3 до 35,4%. В то же время, для коллектора высокой проницаемости с большей доступной емкостью доступная газонасыщенность возросла с 22,2 до 30,4%, степень заполнения доступных пор — с 34,3 до 47% (рис. 9). По причине гетерогенности коллектора и ограниченной разности вытесняющего давления увеличение доступного объема пор ограничено, степень заполнения доступных пор не может достичь 100%.

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

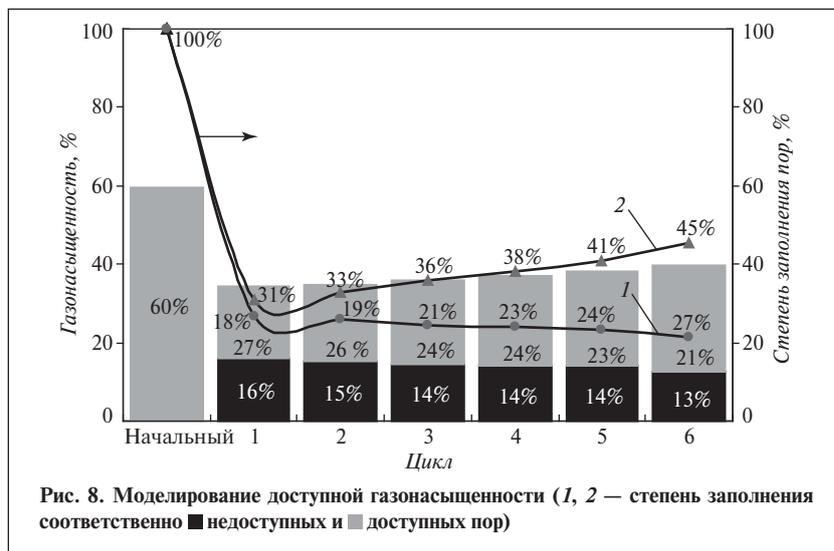


Рис. 8. Моделирование доступной газонасыщенности (1, 2 — степень заполнения соответственно ■ недоступных и ■ доступных пор)

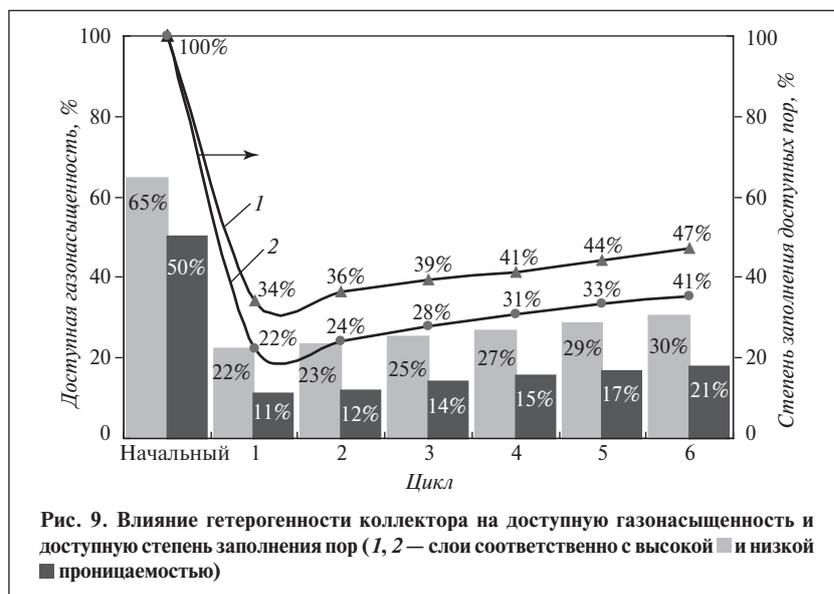


Рис. 9. Влияние гетерогенности коллектора на доступную газонасыщенность и доступную степень заполнения пор (1, 2 — слои соответственно с высокой ■ и низкой ■ проницаемостью)

- разработанная физическая модель может использоваться при моделировании сооружения и работы обводненных ПХГ и послужить основой для изучения этих ПХГ;

- сходимость результатов физического моделирования и исследования реальной работы ПХГ высока;

- вследствие наличия основного водоносного горизонта и гетерогенности коллектора, емкость, объем рабочего и балласт-

ного газа в процессе физического моделирования увеличиваются постепенно, доля рабочего газа в общей емкости ПХГ возрастает, а доля балластного газа снижается; при формировании полости, заполненной газом, изменение указанных параметров становится менее заметным;

- эффективность работы ПХГ в пласте высокой проницаемости выше, чем в пласте низкой проницаемости;

- эффективность работы обводненного ПХГ определяется пористостью коллектора, степенью его заполнения водой, неоднородностью слоев и графиком работы;

- перед сооружением ПХГ следует тщательно исследовать геологические характеристики, параметры коллектора и условия обводнения и, кроме того, необходимо рационально составлять график работы ПХГ.

A physical gas injection–evacuation model is developed in keeping with the characteristics of water-encroached (flooded) underground gas storages, and construction and operation of the storage is simulated. Based on the graph depicting the operation of the water-encroached underground gas storage and the gas and water percolation mechanism in a flooded reservoir, the important characteristics of flooded storages, including porosity, degree of flooding, extent of heterogeneity of the reservoir, and operation scheme, are determined. It was found that the degree of flooding and heterogeneity of the reservoir are the crucial parameters of flooded storages. It is shown that homogeneous reservoirs should be used as the main horizon of the underground gas storage. While injecting gas and withdrawing it from the storage, the water content in the reservoir must be taken into account.

Key words: *flooded (water-encroached) gas reservoir, underground gas storage, physical simulation (modeling), percolation mechanism, heterogeneity.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kanaga D. — In: 2004 SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Penth, Australia, 18–20 October 2004.
2. Evernos A. I., Comer A. G. — In: 47th Annual Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers, San-Antonio, Texas, USA, 8–11 October 1972.
3. Wang Z., Holditch S. A. — Petroleum Society: 1–8.
4. Fourmaintraux D. M., Bois A. P., Goff C. L. — In: 67th EAGE Conference & Exhibition Incorporating SPE EUROPEC, Feria de Madrid, Spain, 13–16 June 2005.
5. Hamade Y. T. — 1978 Regional Gas Technology Symposium of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Omaha, Nebraska, 7–9 June 1978.
6. Sawyer W. K., Holditch S. A., Zuber M. D. et al. — In: SPE Eastern Regional Meeting Conference and Exhibition, Pittsburgh, Pennsylvania, 9–11 November 1998.
7. Qian Y., Wattenbarger R. A., Stuart L. — In: Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 3–6 May 2004.
8. Billiotte J. A., Moegen H. De., Oren P. — In: 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, LA., 23–26 September 1990.
9. Ory J., Guedeney K., Brefort B. et al. — In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San-Antonio, Texas, USA, 5–8 October 1997.
10. Chen Z., Wu X., Sun D. — Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering. — 1995. — N. 2. — P. 155–159.
11. He Y., Yang L. — Ibid. — 2004. — N 3. — P. 415–419.
12. Azin R., Nasiri A., Entezari A. J. — In: Canadian International Petroleum Conference SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Canada, 16–19 June 2008.

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.

Фушен Чжан, Цзинь Оуян, Ювэй Хе, Дэвэй Ван, Синьфан Фэн
Oilfield Chemistry Key Laboratory, CNPC (Research Institute
of Petroleum Exploration and Development, PetroChina),
Beijing LDS Technology Co., Ltd.,
Jinzhou Oil Production, Liaohe Oilfield Company, PetroChina(China)

Исследование стабильности эмульсии, добываемой с помощью мицелярно- полимерно-щелочного заводнения

Влияние вытесняющих агентов — щелочи, поверхностно-активного вещества и полимера — на стабильность добываемой с использованием мицелярно-полимерно-щелочного заводнения эмульсии можно быстро и точно определить с помощью анализатора стабильности компании «FORMULACTION» (Франция). Прибор фиксирует отраженный рассеянный свет и изменение светопропускания.

Обнаружено, что при использовании вытесняющих агентов стабильность эмульсии вода в нефти постепенно увеличивается с их концентрацией и, следовательно, степень обезвоживания эмульсии постепенно снижается, а стабильность эмульсии нефть в воде возрастает. Это свидетельствует о том, что содержание нефти в сточной воде повышается. Однако при содержании в водной фазе не более 700 мг/л щелочи наблюдается обратное.

Ключевые слова: щелочь, ПАВ, полимер, мицелярно-полимерно-щелочное заводнение, стабильность, продукция скважины.

Мицелярно-полимерно-щелочное (ASP) заводнение позволяет извлечь на 20% больше нефти по сравнению с заводнением водой [1]. Традиционные деэмульгаторы для обезвоживания добываемой с помощью ASP-заводнения нефти не подходят, поскольку она имеет высокое содержание щелочи, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимера [2–4]. Перечисленные компоненты повышают стабильность эмульсии и усложняют ее обезвоживание. Так, степень обезвоживания снижается, а содержание нефти в сточной воде увеличивается. Широкое использование ASP-заводнения обуславливает большую важность проблемы обезвоживания нефти. Эта проблема в конечном итоге может привести к ограничению использования ASP-заводнения. В этой связи большое значение имеют исследования влияния вытесняющих агентов на стабильность продукции скважины. Данные исследования позволяют определить направление поиска и

найти эффективный деэмульгатор для обезвоживания добываемой с помощью ASP-заводнения нефти.

Нефтяную фазу готовили смешением нефти месторождения Дакуинг с керосиновой фракцией в отношении 2:1. Водную фазу получали при введении различных количеств вытесняющих агентов (щелочи, ПАВ и полимера) в воду месторождения Дакуинг. Перемешивая нефтяную и водную фазы в отношении 3:7 при частоте вращения 12 000 мин⁻¹ в течение 2 мин, получали эмульсию. Последнюю помещали в бутылки и анализировали с помощью прибора компании «FORMULACTION».

Определение степени обезвоживания. Широко распространенным методом определения степени обезвоживания эмульсии является описанный в стандарте нефтяной и газовой промышленности Китая SY/T5281-2000 «Экспериментальный метод определения эффективности деэмульгаторов нефти». В настоящей

работе степень обезвоживания определяли с использованием анализатора стабильности компании «FORMULACTION». Анализатор позволяет вычислить степень обезвоживания по значению межфазной поверхности нефть–вода, которое определяется посредством сканирования бутылки с образцом в разное время и на разной высоте от дна. Образцы дают отраженный рассеянный свет (рис. 1).

Определение содержания нефти в сточной воде. Распространенным методом определения содержания нефти в сточной воде является описанный в стандарте нефтяной и газовой промышленности Китая SY/T 0530-1993 «Измерение содержания нефти в сточной воде месторождений с использованием спектрофотометра». В этом методе для экстракции нефти из сточной воды используется органический растворитель, поэтому возникает опасность для рабочего персонала, а проведение анализов занимает длительное время. В данной работе содержание

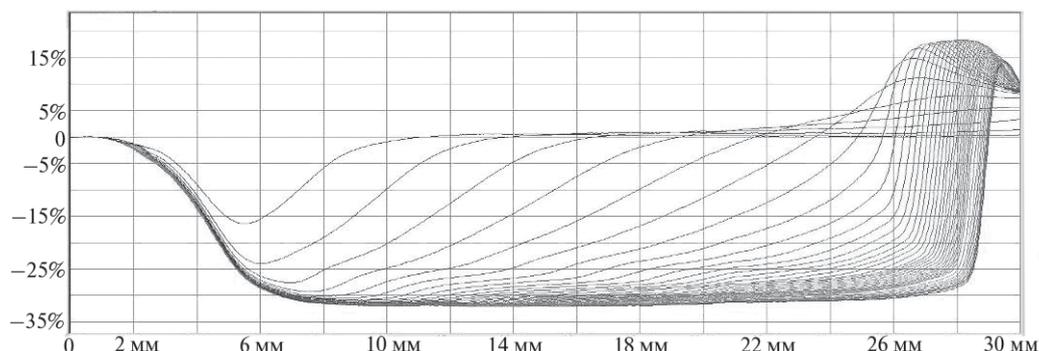


Рис. 1. Диаграмма отраженного рассеянного образцом света

нефти в сточной воде определяли с помощью анализатора компании «FORMULACTION». При сканировании бутылок анализатор фиксирует прошедший через бутылку с образцом свет (рис. 2) в разное время и на различной высоте от дна. Содержание нефти в сточной воде вычисляется по светопропусканию водной фазы, которое обратно пропорционально содержанию нефти.

Влияние щелочи на стабильность эмульсии. Влияние содержания щелочи в водной фазе на степень обезвоживания эмульсии отображено на рис. 3, а. Видно, что степень обезвоживания при увеличении содержания щелочи постепенно снижается. Щелочь реагирует с жирными кислотами нефти с образованием мыла [5], которое способствует упрочнению межфазной пленки на поверхности раздела нефть–вода. Таким образом, с увеличением содержа-

ния щелочи эмульсия становится более стабильной, а скорость ее разрушения снижается.

Влияние содержания щелочи в водной фазе на концентрацию нефти в сточной воде показано на рис. 3, б. Видно, что при содержании щелочи менее 700 мг/л светопропускание с концентрацией щелочи увеличивается и, следовательно, содержание нефти в сточной воде уменьшается. При содержании щелочи более 700 мг/л светопропускание при увеличении концентрации щелочи снижается, т. е. содержание нефти в сточной воде повышается. Причина такого влияния щелочи на стабильность эмульсии нефть в воде заключается в двух явлениях. Первое состоит в том, что толщина электронного двойного слоя на границе раздела нефть–вода при воздействии ионов Na^+ уменьшается. Второе явление заключается в укре-

плении межфазной пленки под действием мыла, образующегося в реакциях щелочи с жирными кислотами нефти. Когда содержание щелочи в эмульсии не превышает определенную величину, преобладающее влияние оказывает первое явление. При увеличении содержания щелочи до достижения этой величины стабильность эмульсии и содержание нефти в сточной воде уменьшаются. Когда содержание щелочи превысит указанную величину, второе явление будет играть большую роль. При дальнейшем увеличении содержания щелочи стабильность эмульсии и содержание нефти в сточной воде повышаются.

Влияние ПАВ на стабильность эмульсии. Влияние содержания ПАВ в водной фазе на степень обезвоживания эмульсии отображено на рис. 4, а. Видно, что с увеличением содержания ПАВ

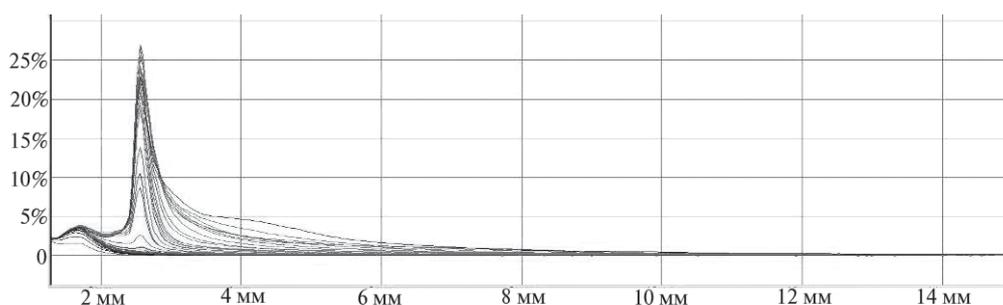
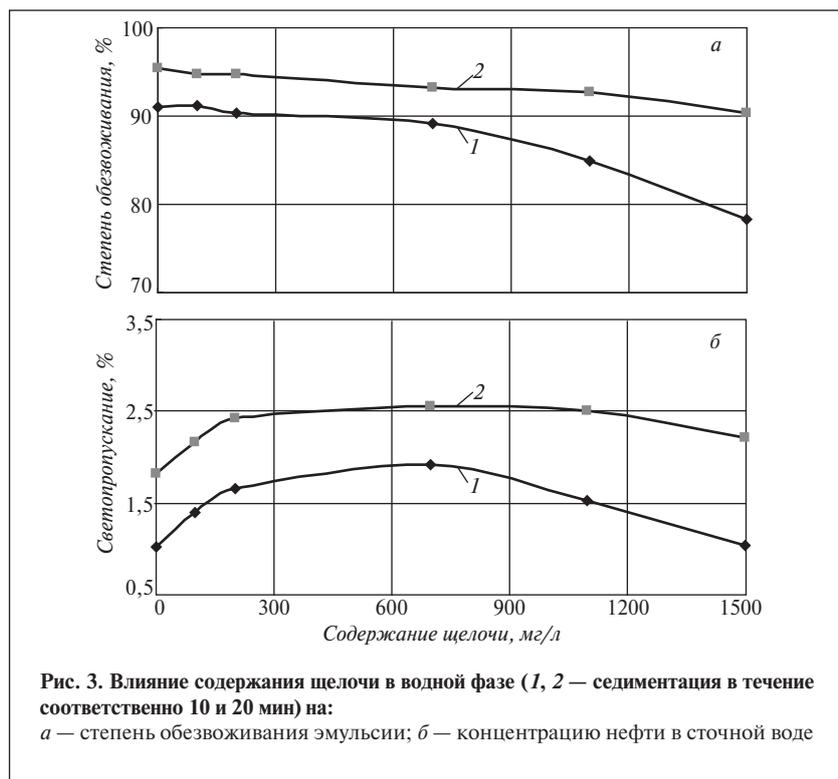


Рис. 2. Диаграмма прошедшего через образец света



степень обезвоживания значительно снижается. Основная причина заключается в упрочнении поверхностной пленки, ввиду чего эмульсия вода в нефти становится более стабильной [6].

Влияние концентрации в водной фазе ПАВ на содержание нефти в сточной воде показано на рис. 4, б. Видно, что при увеличении концентрации ПАВ светопропускание значительно ухудшается, т. е. содержание нефти в сточной воде повышается. Это объясняется тем, что при адсорбции ПАВ на границе раздела нефть–вода поверхностная пленка упрочняется [6]. С увеличением содержания в эмульсии ПАВ стабильность эмульсии нефть в воде и содержание нефти в сточной воде повышаются.

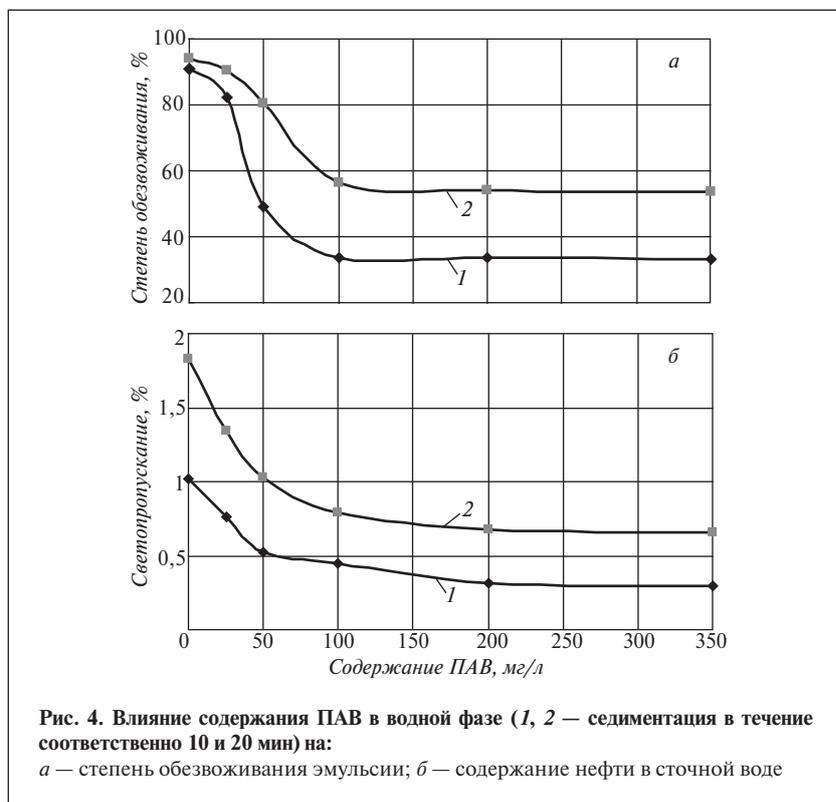
Влияние полимера на стабильность эмульсии. Влияние содержания полимера в водной фазе на степень обезвоживания эмульсии отображено на рис. 5, а. Видно, что с увеличением концентрации полимера степень обезвожива-

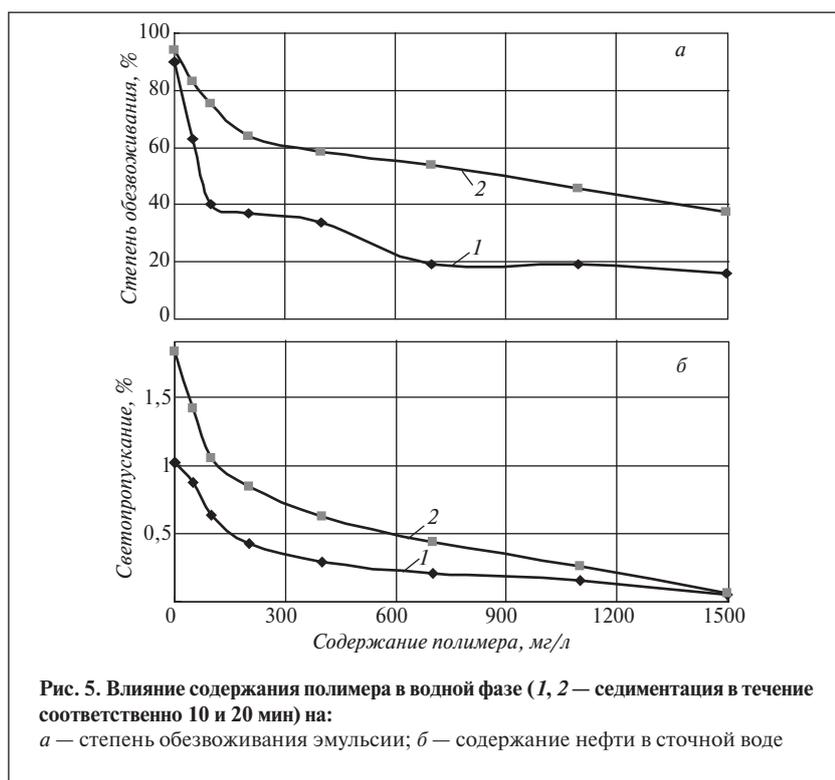
ния постепенно снижается. Хотя полимер является водонерастворимым, он может взаимодействовать с гидрофильными групп-

пами межфазной пленки [7]. Это увеличивает силу отталкивания между каплями эмульсии и упрочняет межфазную пленку. В другом случае полимер может увеличить вязкость пленки, в результате чего степень обезвоживания также уменьшится.

Влияние концентрации полимера в водной фазе на содержание нефти в сточной воде показано на рис. 5, б. Видно, что содержание нефти в сточной воде увеличивается с содержанием полимера. Основные причины повышения стабильности эмульсии при введении полимера заключаются в следующем:

- полимер адсорбируется на поверхности раздела нефти и воды с образованием прочного и эластичного адсорбционного слоя;
- полимер диссоциирует на ионы, в результате чего межфазная пленка приобретает отрицательный заряд и формирует диффузный двойной электрический слой.





Оба указанных фактора усложняют слияние капель нефти. В результате при увеличении содержания в водной фазе полимера

стабильность эмульсии нефть в воде и содержание нефти в сточной воде возрастают.

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- стабильность эмульсии увеличивается с содержанием щелочи, при этом степень обезвоживания снижается, а содержание нефти в сточной воде повышается; однако при содержании в водной фазе менее 700 мг/л щелочи наблюдается противоположный эффект;

- стабильность эмульсии повышается с концентрацией ПАВ, степень обезвоживания при этом резко снижается, содержание нефти в сточной воде повышается;

- стабильность эмульсии возрастает с концентрацией полимера, при этом степень обезвоживания снижается, а содержание нефти в сточной воде увеличивается.

The influence of expellants, namely alkali, surfactant, and polymer, on the stability of emulsion produced by using micelle-polymer-alkali flooding (injection) can be determined quickly and accurately with the aid of a FORMULACTION (French firm) stability analyzer. The analyzing device records reflected scattered light and change in light transmission. It was found that, when expellants are used, the stability of emulsion of water in oil increases gradually with expellant concentration and, consequently, the degree of dewatering of the emulsion diminishes gradually and the stability of the emulsion of oil in water increases. This testifies that the oil content in the waste water rises. But the opposite is observed if the aqueous phase contains no more than 700 mg/liter of alkali.

Key words: alkali, surfactant, polymer, micelle-polymer-alkali flooding, stability, well production.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Demin, Cheng Jiecheng, Wu Junzheng et al. — In: SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 25–26 October 1999.
2. Wu Di, Meng Xiangchun, Zhao Fengling et al. — In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, US, 13–16 February 2001.
3. Zhang Fusheng, Zhang Yaqin, Cheng Jiecheng et al. — Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). — 2008. — V. 16. — N 6. — P. 117–120.
4. Wu Di, Sun Fuxiang, Meng Xiangchun et al. — Fine Chemicals. — 2005. — V. 18. — N 3. — P. 159–161.
5. Lin Meiqin, Wu Zhaoliang. — Fuel. — 2005. — V. 84. — N 2–3. — P. 183–187.
6. Wang Huiyun, Li Mingyuan, Wu Zhaoliang et al. — Chinese Journal of Chemical Engineering. — 2005. — V. 13. — N 5. — P. 691–695.
7. Li Mingyuan, Xu Mingjin, Lin Meiqin et al. — Journal of Dispersion Science and Technology. — 2007. — V. 28. — N 1. — P. 189–192.

Г. И. Амануллаева, А. Г. Азизов, Р. В. Алиева, А. С. Аскерова
Институт нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Продукты этерификации, полученные в присутствии новых полимерных катализаторов сульфокатионитного типа

Приведены результаты синтеза алкил-трет-алкиловых эфиров и сложных эфиров в присутствии сульфированных привитых сополимеров стирола с полиэтиленом, полистиролом, атактическим полипропиленом, этиленпропиленовым каучуком. Показана возможность получения в присутствии указанных катализаторов метил-трет-бутилового, этил-трет-бутилового, пропил-трет-бутилового эфиров и компонентов синтетических масел. Регулирование каталитических свойств сульфированных привитых сополимеров возможно изменением их состава.

Ключевые слова: этерификация, простые эфиры, сульфокатиониты, полимерные катализаторы.

Простые и сложные эфиры широко применяются как синтетические смазочные масла, высокооктановые добавки к бензинам, пластификаторы, растворители и т. д. Введение эфиров в топлива и масла улучшает некоторые эксплуатационные свойства этих нефтепродуктов, а также обеспечивает снижение выбросов вредных веществ с выхлопными газами. В связи с высоким спросом на продукты этерификации, актуальной задачей является разработка эффективных каталитических систем для их получения [1, 2].

Цель данной работы — разработка новых полимерных катализаторов сульфокатионитного типа для реакций этерификации и исследование свойств полученных эфиров.

Для получения простых эфиров использовали биоэтанол, метанол и изопропанол. Биоэтанол был произведен фирмой «Галлон» (Украина), содержал более 99% этилового спирта, имел плотность 789,3 кг/м³.

В качестве олефинового сырья использовали бутилен-изобутиленовую фракцию (БИФ), произведенную на заводе «Синтез-

каучук» (г. Сумгаит). БИФ имела состав (% мас.): пропан — 0,85, этилен — 0,17, изобутан — 4,14, изобутилен — 42,29, бутен-1 — 28,49, бутадиен-1,3 — 1,5, *n*-бутан — 4,67; транс-бутен-2 — 9,43. БИФ высушивали над прокаленным оксидом алюминия и хранили в герметичном баллоне.

Реакцию взаимодействия изобутилена, содержащегося в составе БИФ, со спиртами проводили в реакторе из нержавеющей стали, снабженном манометром, крандозатором и термопарой.

Для получения сложных эфиров использовали алифатические — валериановую, капроновую, энантовую и ароматическую — нафтилуксусную одноосновные кислоты, а также синтетические нафтеновые кислоты (СНК). В качестве одноосновных спиртов были выбраны изоамиловый, *n*-гептиловый и бензиловый спирты. Все реагенты были из серии «ХЧ».

СНК получали окислением нафтенового концентрата кислородом воздуха в присутствии нафтенатов марганца [3, 4]. Характеристики полученных СНК: содержание нейтральных углеводов — 1,5–2%, содер-

жание кислот — 96–98%, кислотное число — 256 мг КОН/г, плотность — 950–970 кг/м³, показатель преломления — 1,453–1,465, температура застывания составляла –35...–40°C, температура вспышки — 170–175°C, средняя молекулярная масса по результатам эксклюзионной хроматографии — 240.

Взаимодействием указанных кислот и спиртов были получены соответствующие эфиры — гептиловые эфиры валериановой, капроновой, энантовой, нафтилуксусной кислот и СНК; изоамиловые эфиры энантовой, нафтилуксусной кислот и СНК; бензиловые эфиры энантовой и нафтилуксусной кислот [5].

В качестве катализатора использовали сульфированные привитые сополимеры стирола с полиэтиленом (ПЭ), полистиролом (ПС), атактическим полипропиленом (а-ПП), этилен-пропиленовым каучуком (СКЭПТ). Привитые сополимеры получали в присутствии радикальных инициаторов и азотсодержащих ингибиторов в среде ароматических растворителей [6–9]. Были установлены степень прививки (C_b), молекулярная

Таблица 1

Катализаторы	Состав сульфированных катионитов	СОЭ, мг-экв/г	Набухание в воде, %	Термостойкость, °С	Твердость по Бринеллю, кг/мм ²
K ₁	Сополимер стирола с ПС, C _в = 60%, M _n = 5200	4,5	255	141	14
K ₂	Сополимер стирола с ПС, C _в = 75%, M _n = 2500	4,00	210	141	15
K ₃	Сополимер стирола с ПС, C _в = 75%, M _n = 8000	4,92	260	145	15
K ₄	Сополимер стирола с а-ПП, C _в = 65%, M _n = 7800	4,75	270	146	15
K ₅	Сополимер стирола с а-ПП, C _в = 75%, M _n = 7200	4,98	300	147	15
K ₆	Сополимер стирола с а-ПП, C _в = 75%, M _n = 15800	4,65	240	137	12
K ₇	Сополимер стирола с а-ПП, C _в = 75%, M _n = 2700	4,4	200	130	12
K ₈	Сополимер стирола с ПЭ, C _в = 75%, M _n = 8100	4,61	230	139	13
K ₉	Сополимер стирола со СКЭПТ, C _в = 75%, M _n = 3000	4,96	270	150	16
K ₁₀	Сополимер стирола со СКЭПТ, C _в = 75%, M _n = 25000	4,96	230	138	13

масса прививаемой цепи (M_n), максимальное число привитых цепей [7, 8].

Сульфопроизводные получали растворением сополимеров в хлорсодержащих углеводородах и сульфированием олеумом по известной методике [10]. Сульфопроизводные привитых сополимеров идентифицировали с помощью прибора ИК-Фурье марки «Spectrum one», а также устанавливали количество содержащихся в молекулах сульфогрупп, способность набухания в растворителях, статическую обменную емкость (СОЭ) и другие свойства известными методами [11, 12].

Некоторые характеристики сульфопроизводных привитых сополимеров, использованных в качестве катионитных катализаторов этерификации, приведены в табл. 1.

Реакцию получения сложных эфиров в присутствии синтезированных катализаторов проводили в трехгорлой колбе, снабженной аппаратом Дина—Старка, термометром, мешалкой и термостатом. Перед проведением реакции в колбу загружали рассчитанные

количества катализатора и спирта и оставляли катализатор для набухания на 24 ч. После этого в колбу вводили рассчитанное количество кислоты в мольном отношении кислота : спирт 1:1,2, температуру повышали до 125–130°С. Реакцию проводили при перемешивании в течении 4 ч. После окончания реакции продукты промывали дистиллированной водой при комнатной температуре и отгоняли вакуумной перегонкой. До и после перегонки кислотнотщелочным титрованием определяли кислотные числа (КЧ) и

Таблица 3

Сложные эфиры	КЧ, мг КОН/г	ЧО, мг КОН/г	ЭЧ, мг КОН/г	(СЭ) _в	(СЭ) _{кч}	ΔСЭ
Гептиловые						
СНК	4,1	192,1	188,00	81,77	97,37	15,67
валериановой кислоты	77,065	358,0	281,00	78	97,81	19,81
энантовой кислоты	4,28	240,0	235,72	72,46	97,59	25,13
капроновой кислоты	8,23	152,8	244,57	64,72	94,23	29,51
Изоамиловые						
энантовой кислоты	18,475	285,0	267,00	21,74	90,02	68,28
СНК	9,63	189,93	180,30	70	91,01	21,01

Примечание. (СЭ)_в — степень этерификации, соответствующая количеству выделившейся воды; (СЭ)_{кч} — степень этерификации, определяемая по изменению кислотного числа; ΔСЭ = (СЭ)_{кч} – (СЭ)_в.
Условия реакции — температура — 120–130°С, продолжительность реакции — 4 ч, мольное отношение кислота : спирт — 1:1,2, концентрация катализатора в сырье — 1,2% мас.

Таблица 2

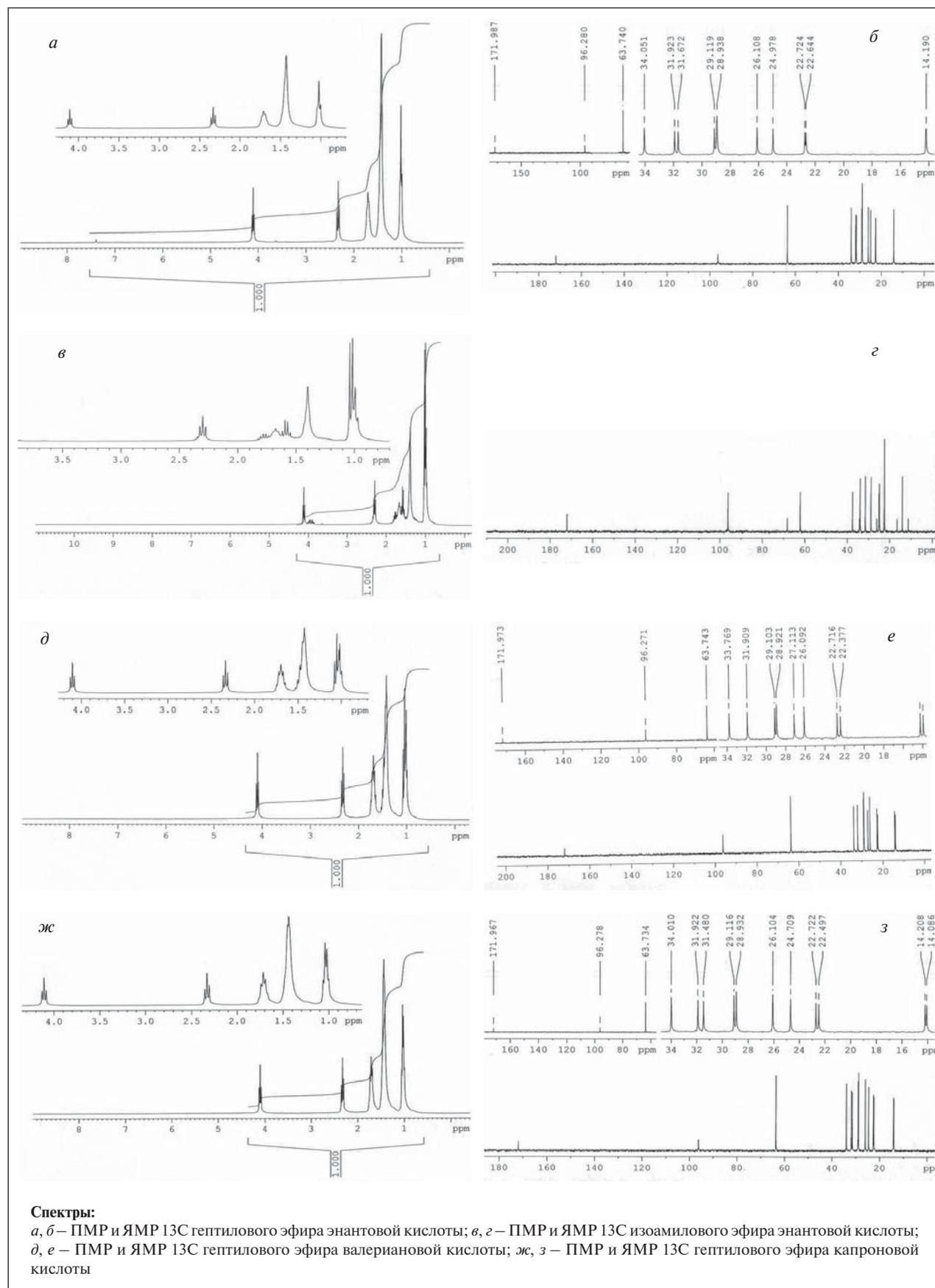
Катализатор	Выход, % мас.	
	эфиров	олигомеров
<i>Синтез МТБЭ</i>		
K2	92,1	0,5
K3	91,4	0,8
K5	90,3	0,5
K8	87,7	3,1
K9	88,9	2,3
<i>Синтез ЭТБЭ</i>		
K2	97,1	0,1
K3	92,5	0,3
K5	90,8	2,3
K8	89,5	1,8
K9	87,9	1,2
<i>Синтез ПТБЭ</i>		
K2	85,2	2,1
K3	82,2	5,9
K5	79,2	8,9
K8	78,2	9,0
K9	75,7	8,2

числа омыления (ЧО) продуктов реакции и их фракций. По разности ЧО и КЧ вычисляли эфирные числа (ЭЧ). Последние сравнивали с рассчитанным теоретическим ЭЧ продуктов этерификации. Степень этерификации (СЭ) полученных продуктов определяли согласно формуле [6]:

$$СЭ = (K_{и} - K_{п})/K_{и},$$

где K_и — КЧ исходной смеси; K_п — КЧ полученных продуктов.

ЯМР-спектры сложных эфиров получали на импульсном Фурье-спектрометре фирмы



«BRUKER» (Германия) при комнатной температуре в растворе дейтерированного ацетона при рабочей частоте 300 МГц.

Определяли также характеристики полученных продуктов, позволяющие судить о возможности их применения в качестве смазочных масел [13–15].

Простые эфиры анализировали с помощью хроматографа AutoSystem XL фирмы «Perkin Elmer» (США).

Выходы этил-*трет*-бутилового (ЭТБЭ), метил-*трет*-бутилового (МТБЭ) и пропил-*трет*-бутилового (ПТБЭ) эфиров при проведении этерификации в присутствии сульфопроизводных привитых сополимеров приведены в **табл. 2**.

Синтезированные катализаторы сравнивали с промышленным катализатором сульфокатионитного типа КУ-2-8. Во всех случаях синтезированные катализаторы оказались более эффективными, так как выход целевых продуктов – алкил-*трет*-алкиловых эфиров составил 75,7–97,1% мас., т. е. процесс протекает с низким выходом олигомеров. В присутствии катализатора КУ-2-8 выход целевых продуктов составляет 60–62% мас., побочные продукты получают в большем количестве.

Характеристики синтезированных сложных эфиров приведены в **табл. 3**.

Следует отметить, что степени этерификации, определенные по количеству выделенной воды и по изменению кислотного числа, во всех случаях не совпадают:

Таблица 4

Показатели	Гептиловый эфир валериановой кислоты	Гептиловые эфиры СНК
Вязкость кинематическая, мм ² /С, при температуре, °С		
100	1,18	2,04
40	1,93	5,52
Индекс вязкости	236	165
Температура, °С		
вспышки в открытом тигле	167	158
застывания	–45	–60
Цвет, ед. ЦНТ	2	2
Показатель преломления	1,4250	1,5385

(СЭ)_{к.ч} выше (СЭ)_в. Отгонка из реакционной смеси воды в виде азеотропной смеси с толуолом не влияет на количество выделяющейся в процессе реакции воды. В то же время, высокие (~90–98%) значения (СЭ)_{к.ч} указывают на преимущественно сложноэфирный характер как основных, так и побочных продуктов реакции. С помощью гель-проникающей хроматографии были определены молекулярно-массовые характеристики продуктов этерификации. Во всех случаях средние молекулярные массы продуктов этерификации были больше их расчетных значений, что свидетельствует о наличии в составе продуктов этерификации более высокомолекулярных компонентов.

Для выявления структуры сложных эфиров были проведены анализы ПМР, ЯМР ¹³С (см. **рисунок**). На ПМР-спектрах продуктов этерификации резонансный сигнал от протонов карбоксильных групп не наблюдается в силу очень низкой концентрации этих групп. На ПМР-спектрах на-

блюдаются резонансные сигналы протонов групп СН₃– и СН₂– при величине химического сдвига 0,9 и 1,3 млн⁻¹, групп –ОСН₂– и –Н₂С–С(=О) при величине химического сдвига соответственно 4,05 и 2,25 млн⁻¹. В спектрах ЯМР ¹³С в области сильных полей (14–42 млн⁻¹) находится ряд сигналов от групп СН₃– и СН₂– в насыщенных структурах. Поглощению групп –ОСН₂– соответствует сигнал при величине химического сдвига 64,5 млн⁻¹ [16].

Сложные эфиры применяют как синтетические масла. В **табл. 4** приведены некоторые физико-химические характеристики полученных сложных эфиров.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в присутствии новых сульфокатионитов возможно получение различных эфиров. Каталитические системы на основе привитых сополимеров отличаются высокой эффективностью. Показана возможность регулирования каталитических свойств привитых сополимеров изменением их состава.

The results of synthesis of alkyl-tert-alkyl ethers and esters in the presence of sulfonated graft copolymers of styrene with polyethylene, polystyrene, atactic polypropylene, ethylene-propylene rubber, etc. are reported. The possibility of getting methyl-tert-butyl, ethyl-tert-butyl, and propyl-tert-butyl ethers, and components of synthetic oils in the presence of the above-noted catalysts is shown.

Key words: etherification, ethers, sulfonic cation exchangers, polymeric catalysts.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Третьяков В. Ф., Бурдейная Т. Н., Лермонтов А. С. и др.* — XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. — Москва, 23–28 сентября 2007. — С. 275.
2. Pat. Application 20070203369 (US).
3. *Зейналов Б. К.* Синтетические нафтенновые кислоты. — Баку: Элм, 1996. — 254 с.
4. *Валиев М. А., Кошелева Л. М., Зейналов Б. К. и др.* — ХТТМ. — 1986. — № 4. — С. 34–36.
5. *Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф.* Краткий справочник по химии. — Киев: Наукова думка, 1974. — 991 с.
5. *Валиев М. А., Кошелева Л. М., Зейналов Б. К. и др.* — ХТТМ. — 1986. — № 4. — С. 34–36.
6. *Алиева Р. В., Кахраманов Н. Т., Азизов А. Г.* — II Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». — Уфа, 11–13 октября 2005. — С. 72.
7. *Алиева Р. В., Кахраманов Н. Т., Азизов А. Г.* — Азербайджанский химический журнал. — 2006. — № 4. — С. 182–186.
8. *Алиева Р. В., Кахраманов Н. Т., Багирова Ш. Р.* — Там же. — 2007. — № 1. — С. 174.
9. *Алиева Р. В., Азизов А. Г., Кахраманов Н. Т. и др.* — XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. — Москва, 23–28 сентября 2007. — С. 244.
10. *Лосев И. П., Федотова О. Я.* Практикум по химии высокополимерных соединений. — М.: Госхимиздат. — 1962. — 228 с.
11. *Лейкин Ю. А.* Физико-химические основы синтеза полимерных ионнообменных сорбентов. — М.: Академкнига, 2007. — 30 с.
12. *Полянский И. Г.* Катализ ионитами. — М.: Химия, 1973. — 216 с.
13. *Томская Л. А., Макарова Н. П., Рябов В. Д.* — ХТТМ. — 2008. — № 4. — С. 50.
14. Нефтепродукты методы испытаний. Ч. 1. — М.: Издательство стандартов, 1977.
15. *Белянин Б. В., Эрх В. Н.* — Технический анализ нефтепродуктов и газа. — Л.: Химия, 1979. — С. 111–112.
16. *Simons W. W., Zanger M.* The Sadtler Guide to NMR Spectra. — 1972. — 480 p.

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.

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.

Т. К. Ветрова, В. А. Морозов, В. А. Дорогочинская,
О. В. Романова, Б. П. Тонконогов

ТНК-ВР,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Эффективность различных типов поглотителей сероводорода в мазуте

Рассмотрены основные типы поглотителей сероводорода, доступные на российском рынке. На двух компонентах товарного мазута — прямогонном мазуте и газойле висбрекинга проанализировано действие поглотителей сероводорода различного химического состава. Практически во всех случаях применение поглотителей эффективно. Отмечено их негативное влияние на показатель «содержание водорастворимых кислот и щелочей».

Ключевые слова: поглотители сероводорода, химический состав, остаточное содержание сероводорода.

С 1 января 2009 г., согласно п. 18 Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», топочный мазут не должен содержать сероводород и летучие меркаптаны. Такое же требование введено и в ГОСТ 10585 «Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия».

Наличие сероводорода в товарном мазуте обусловлено его содержанием в перерабатываемых нефтях, а также образованием сероводорода в процессе термического разложения различных сероорганических соединений при температурах, близких к 200°C и выше.

Для решения указанной проблемы предложено использовать специальные поглотители сероводорода, которые добавляются в мазут при его производстве. Российский рынок поглотителей сероводорода невероятно разнообразен и насчитывает более 20 производителей (табл. 1), как зарубежных, так и отечественных.

Поглотители сероводорода главным образом различаются по химическому составу. Наиболее часто используемыми комбина-

циями компонентов поглотителей являются:

- вода и формальдегид в различных отношениях;
- формальдегид и метанол;
- амины;
- производные триамина.

Для расчета количества поглотителя, которое необходимо добавить в мазут, определяют исходное содержание сероводорода в мазуте или одном из его компонентов. Наибольшее содержание сероводорода, как известно, характерно для остатков вторичных процессов. Например, фракция тяжелого газойля висбрекинга может содержать 70–150 мг/кг сероводорода, а в отдельных случаях до 200 мг/кг. Прямогонные компоненты мазута содержат 15–35 мг/кг сероводорода. Как правило, производители

поглотителей рекомендуют добавлять 8–15 мг/кг поглотителя на 1 мг/кг сероводорода.

Возникает вопрос, действительно ли применение поглотителей сероводорода позволяет производителям выпускать мазут в соответствии с требованиями Технического регламента. Ниже представлены результаты лабораторных испытаний поглотителей различных типов.

В качестве сырья использовали прямогонный мазут с установки ЭЛОУ-АВТ-6, содержащий 28,7 мг/кг сероводорода, а также тяжелый газойль висбрекинга гудрона, содержащий 111,3 мг/кг сероводорода. Содержание в мазуте сероводорода определяли согласно IP 399. Вначале поглотители добавляли в количестве, ре-

Таблица 1

Поставщики	География производства
BASF	Европа, США, Южная Америка, Азия, Юго-Восточная Азия, Китай
Nalco	Германия, Голландия, Италия, Франция, ОАЭ
Clariant	Германия
Bakerhughes	Великобритания (г. Ливерпуль и Хартлпул), США
General Electric	Бельгия
Weatherford—Clearwater	США
СНІМЕС	Италия
Koltec	Россия, г. Сафоново (Смоленская обл.)
Mirrico	Россия, Татарстан
Химинвест+	Россия, г. Казань

Таблица 2

Основной активный компонент поглотителя	Количество добавляемого поглотителя, мг/кг на 1 мг/кг сероводорода	Остаточное содержание сероводорода, мг/кг, согласно IP 399	Наличие водорастворимых кислот и щелочей согласно ГОСТ 6307
Алкилтриазин	10	0,20 / 1,10*	- / +**
	7,5	0,40 / 3,20	- / +
Производные триазина	15	0,25 / 0,60	+ / +
	10	0,96 / 1,50	+ / +
Амины	15	0,12 / 7,70	- / -
	10	0,16 / 12,60	- / -
Водный раствор формальдегида	10	0,20 / 0,60	- / -
	5	0,30 / 2,40	- / -
Формальдегид и метанол	15	0,50 / 1,10	- / +
	10	0,70 / 3,70	- / -

* В числителе — для прямогонного компонента мазута, в знаменателе — для тяжелого газойля висбрекинга гудрона.
**Знак «-» обозначает отсутствие; знак «+» — присутствие.

комендованном производителем, а затем — в несколько меньшем количестве. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Видно, что все испытанные поглотители обеспечивают остаточное содержание в прямогонном компоненте мазута сероводорода менее 1 мг/кг.

Содержание сероводорода в исследуемом образце тяжелого газойля висбрекинга почти в 4 раза выше, чем в прямогонном мазу-

те. Тем не менее, большая часть поглотителей при добавлении в рекомендованном производителем количестве обеспечила остаточное содержание сероводорода менее 2 мг/кг.

Ранее отмечалось*, что поглотители сероводорода негативно влияют на некоторые другие характеристики мазута, например, на содержание водорастворимых кислот и щелочей (ВКЩ). Действительно, в некоторых случаях было выявлено

но присутствие в образцах мазута ВКЩ, причем наиболее часто этот показатель ухудшался при добавлении поглотителей во вторичный компонент мазута. Увеличение содержания ВКЩ повышалось с эффективностью поглотителя. Производители подтверждают, что поглотители сероводорода могут ухудшать показатель ВКЩ, поэтому нередко в дополнение к поглотителю сероводорода поставщики рекомендуют реагент, добавляемый в мазут для компенсации увеличения содержания ВКЩ.

Таким образом, по результатам лабораторных испытаний можно сделать вывод об эффективности использования поглотителей сероводорода как в прямогонных, так и во вторичных компонентах мазута. Установлено, что наибольшей эффективностью в отношении прямогонного и вторичного компонентов мазута отличаются поглотители на основе триазинов. Отмечено негативное влияние поглотителей на показатель ВКЩ, причем повышение ВКЩ напрямую связано с количеством поглощенного сероводорода.

* Ветрова Т. К., Морозов В. А., Дорогощинская В. А. и др. — ХТТМ. — 2011. — №2. — С. 51–52.

The chief types of hydrogen sulfide absorbers available in the Russian market are examined. The action of hydrogen sulfide absorbers differing in chemical composition is analyzed with reference to two components of commercial residual fuel oil, namely straight-run fuel oil and visbreaking gas oil. The absorbers (absorbents) are effective in almost all cases. They are found to have an adverse effect on the contents of water-soluble acids and alkalis.

Key words: hydrogen sulfide absorbers, chemical composition, residual hydrogen sulfide content.

Вниманию специалистов!

А. А. Гайле, В. Н. Чистяков, Ю. А. Цхведиани, Б. М. Сайфидинов

МАЛОТОННАЖНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ, ГАЗА И ГАЗОКОНДЕНСАТА

В монографии рассмотрены современное состояние малотоннажной переработки нефти, газа и газоконденсата в России, проблемы и перспективы мини-НПЗ. Обсуждаются традиционные и альтернативные технологии, в том числе экстракционные процессы, позволяющие повысить качество моторных топлив и мазута, а также технологии получения синтетического жидкого топлива из природного и попутного нефтяного газа.

Книга предназначена для специалистов нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли, предпринимателей.

СПб.: Химиздат, 2010. — 336 с.

Получение асфальтолов из нефтяных остатков

Показано, что при радиационном воздействии асфальтиты окисляются с образованием карбоксильных, карбонильных, сложноэфирных и фенольных групп. При определенной дозе облучения и осуществлении реакции в кислой или щелочной среде получают асфальтолы — производные асфальтитов, которые содержат преимущественно фенольные группы, являющиеся наиболее радиационнотойкими.

Выявлено, что асфальтолы являются ингибиторами окисления нефтяных масел. Введением в асфальтолы сульфогрупп получены полифункциональные катиониты.

Ключевые слова: асфальтиты, радиационное окисление асфальтитов, асфальтолы, фенольные группы.

В предыдущих исследованиях [1] показано, что нефтяные остатки — концентраты смолисто-асфальтеновых соединений — обладают высокой реакционной способностью, которая позволяет получить целый ряд производных с высокой термической и радиационной стойкостью. В настоящей статье описаны кислородсодержащие соединения, полученные радиационно-химическим окислением.

В данной работе использовали полученные деасфальтизацией бензином гудрона арланской неф-

ти [1] асфальтиты (концентраты смолисто-асфальтеновых соединений) со следующими характеристиками: плотность — 1160 кг/м³, температура размягчения по КиШ — 135°С, содержание асфальтенов — 67% мас., молекулярная масса — 1520.

На образцы асфальтита в запаянных ампулах воздействовали γ -излучением на установке МРХ- γ -20. Источником γ -излучения служил радиоактивный изотоп ⁶⁰Со активностью 20 000 г-экв радия. Мощность дозы облучения по ферросуль-

фатному дозиметру составляла 0,8 Мрад/ч.

Ампулы после облучения вскрывали, их содержимое переносили на фильтр и промывали водой до нейтральной реакции. В табл. 1 представлены значения статической обменной емкости (СОЕ) продуктов и константы радиационно-химических превращений, определенные по формулам, приведенным в работе [2]. Видно, что увеличение дозы облучения до 10⁷ Гр, концентрации этанола — до 25% и проведения процесса в среде щелочи

Таблица 1

Условия радиационно-химических превращений асфальтита			Характеристики продуктов				
доза облучения, D·10 ⁵ , Гр	среда	концентрация этанола, %	СОЕ, мг-экв/г	константы радиационно-химических превращений			
				$\beta \cdot 10^6$, мг-экв/(г·Гр)	K·10 ⁶ , Гр ⁻¹	G ₀ , групп/100 эВ	D _{1/2} , Гр·10 ⁶
5	0,1 н NaOH	25	1,27	1	2,9	8,7	0,24
5	То же	25	1,37	2,1	3	9,1	0,23
10	То же	15	1,29	0,99	1,46	4,4	0,47
10	То же	25	1,05	0,75	1,25	3,8	0,55
100	То же	15	1,23	0,093	0,141	0,42	4,90
100	То же	25	1,42	0,112	0,155	0,47	4,50
5	0,1 н HCl	25	1,30	2	2,9	8,8	0,24
5	То же	25	1,27	1,9	2,9	8,7	0,24
10	То же	15	0,85	0,55	1,04	3,1	0,66
10	То же	25	0,90	0,6	1,1	3,3	0,63
100	То же	15	1,17	0,087	0,136	0,41	5,10
100	То же	25	1,74	0,114	0,176	0,53	3,90

Обозначения: β — коэффициент, характеризующий образование и распад ионогенных групп в зависимости от поглощенной дозы облучения; G₀ характеризует радиационно-химический распад разрушенных или образовавшихся ионогенных групп; K — константа скорости разложения или образования новых ионогенных групп; D_{1/2} — период полураспада или разложения новых ионогенных групп.

Таблица 2

Среда*	Содержание сложноэфирных групп (мг-экв/г) в асфальтоле, полученном облучением асфальтита при различных дозах $D \cdot 10^7$, Гр			
	1	5	10	50
0,2 н NaOH	0,07	0,16	0,20	0,24
0,2 н HCl	0,37	0,38	0,36	0,28

* Концентрация этанола – 25%.

Таблица 3

Содержание асфальтола в масле ДС-11, г	Кислотное число, мг КОН/г	Вязкость при 100°C, мм ² /с
0	4,29	17,1
0,5	2,63	14,5
1,5	2,17	12,3

* Условия окисления масла: пропускание воздуха со скоростью 3 л/мин в течение 215 ч при 200°C.

или кислоты низкой концентрации приводит к увеличению СОЕ. Продукты с максимальной обменной емкостью получены при дозе облучения 10^7 Гр в 0,1 н водно-спиртовом растворе соляной кислоты.

При дозе облучения $5 \cdot 10^5$ Гр в 25%-ном растворе этилового спирта скорость радиационно-химического окисления выше, о чем свидетельствуют более высокие значения радиационно-химического выхода G ионогенных групп. При дозе облучения выше $5 \cdot 10^5$ Гр происходят процессы возникновения и деструкции ионогенных групп. При этом константы радиационно-химических превращений непостоянны.

Анализируя ранее полученные данные о радиационном окислении ионитов, полученных из асфальтитов [2, 3], можно сказать, что в асфальтите возникают карбоксильные, карбонильные, сложноэфирные и фенольно-

гидроксильные группы. Так как различные функциональные группы обладают неодинаковой радиационной стойкостью, с увеличением дозы облучения количество функциональных групп, способных к деструкции, снижается, их вклад в значение СОЕ уменьшается. Наиболее радиационностойкими являются фенольногидроксильные группы, поэтому при дозе облучения 10^7 Гр вклад этих групп в значение СОЕ составляет 96–98%.

Полученные вещества, содержащие следы карбоксильных и карбонильных и незначительное количество сложноэфирных групп (табл. 2), были названы асфальтолами.

Из способа получения асфальтолов следует, что они являются весьма радиационностойкими соединениями. Дополнительная проверка также подтвердила это предположение, так как при облучении при тех же дозах в течение

длительного времени значение СОЕ не изменилось. Асфальтолы могут служить ингибиторами окисления минеральных масел. Так, при окислении масла ДС-11, содержащего асфальтолы, кислотное число уменьшается в 2 раза по сравнению с окислением чистого масла (табл. 3).

Асфальтолы — реакционно-способные соединения. При ацетиловании их раствором уксусного ангидрида в пиридине при 60°C в течение 1 ч степень замещения фенольногидроксильных групп составила 98%. Сульфирование асфальтолов (исходная СОЕ — 1,4 мг-экв/г) 20%-ным олеумом в течение 2 ч при 100–102°C привело к получению продукта, содержащего помимо фенольногидроксильных групп сульфогруппы 1,2 мг-экв/г и карбоксильные группы до 0,3 мг-экв/г при общем значении СОЕ, равном 3 мг-экв/г.

Таким образом, радиационно-химическим окислением асфальтитов (концентратов асфальтенов) при дозе облучения 10^7 Гр в 0,1 н растворе HCl или NaOH, содержащем 25% спирта, были получены асфальтолы с величиной СОЕ 1,4–1,74 мг-экв/г, содержащие преимущественно фенольногидроксильные группы. Они могут использоваться как ингибиторы окисления минеральных масел. При введении в асфальтолы сульфогрупп получают полифункциональные катиониты, имеющие СОЕ 3 мг-экв/г.

It is shown that upon irradiation asphaltites are oxidized with formation of carboxyl, carbonyl, ester, and phenol groups.

Asphaltols — derivatives of asphaltites that contain essentially phenol groups, which are highly radiation resistant, are formed when asphaltites are exposed to a fixed radiation dose and the reaction occurs in an acidic or alkaline medium.

It was found that asphaltols are inhibitors of oxidation of hydrocarbon (petroleum) oils. Polyfunctional cation exchangers are obtained by introducing sulfo (sulfonic-acid) groups into asphaltols.

Key words: asphaltites, radiative oxidation of asphaltites, asphaltols, phenol groups.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю. В. Нефтяные остатки. — СПб.: Рикон, 2008. — 230 с.
2. Поконова Ю. В. Радиолит ионитов. — Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1986. — 56 с.
3. Поконова Ю. В. Методические указания к лабораторным работам по химии и технологии ионитов из продуктов переработки горючих ископаемых. — СПб.: Синтез, 2002. — 58 с.

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

King Abdul-Aziz University,
Umm Al-Qura University (Saudi Arabia)

Использование N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додециланилина в качестве ингибитора коррозии стали в растворах соляной кислоты

Методами измерения потери массы, потенциодинамической поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса исследовано ингибирующее действие N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додециланилина с различным числом оксиэтиленовых звеньев на коррозию стали в 1М растворе соляной кислоты. Выявлено, что исследованные соединения являются хорошими ингибиторами коррозии.

Эффективность ингибирования увеличивается с концентрацией ингибитора, числом оксиэтиленовых звеньев в его цепи и уменьшением температуры.

Ингибирующее действие исследуемых соединений обусловлено блокированием поверхности металла в результате адсорбции оксиэтиленовых звеньев ингибитора. Процесс адсорбции описывается изотермой Фрейндлиха. Указанные соединения выступают как ингибиторы смешанного типа (преимущественно анодные).

Вычислены некоторые термодинамические параметры коррозии.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додециланилин, железо, адсорбция.

Железо и его сплавы подвержены действию кислот. Кислоты применяют в процессах химического и электрохимического травления, очистки поверхности кислотой, в том числе оборудования нефтепереработки, кислотной обработки скважин и удаления накипи [1]. Для предотвращения коррозии железа или стали либо снижения скорости коррозии в кислых средах применяют ингибиторы [2].

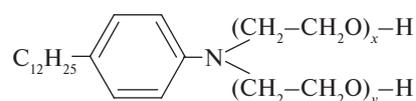
Ингибиторы коррозии разрабатывают на основе органических соединений, содержащих азот, кислород, серу и кратные связи, которые благоприятствуют адсорбции на поверхности металла [3]. Некоторые органические соединения [4–10] проявляют хорошие ингибирующие свойства в кислых средах. Эти соединения защищают металл, адсорбируясь на его поверхности. На адсорбцию влияют природа и заряд поверхности металла, тип электролита и химическая структура ингибитора [11].

Очень эффективным методом снижения скорости коррозии считается введение в кислые среды высокомолекулярных органических соединений, выступающих как поверхностно-активные вещества (ПАВ). Эти соединения являются эффективными ингибиторами благодаря наличию в их молекулах длинных углеводородных цепей, обеспечивающих заполнение поверхности металла, и наличию различных активных центров, ответственных за адсорбцию. Показано [12–16], что ионогенные и неионогенные ПАВ являются хорошими ингибиторами коррозии железа и стали в кислых средах.

Цель данной работы — исследование методами измерения потери массы, потенциодинамической поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса ингибирующего действия N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додециланилина с разным числом оксиэтиленовых звеньев на коррозию железных электро-

дов в 1М растворе соляной кислоты.

Раствор соляной кислоты готовили с использованием 37%-ной соляной кислоты марки «ч.д.а» и бидистиллированной воды. Использовали стальной электрод следующего состава (%): углерод — 0,052, марганец — 0,189, сера — 0,011, фосфор — 0,008, кремний — 0,011, алюминий — 0,039, азот — 0,0001, хром — 0,0128, медь — 0,04, молибден — 0,024, никель — 0,0293, остальное — железо. Неионогенное ПАВ N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додециланилин синтезировали из анилина и оксида этилена в присутствии катализатора — гидроксида калия [17]. Структурная формула ингибитора:



где $n = x + y$; $n = 4$; 6 и 8 для исследованных соединений I, II и III.

Измерение потери массы. Электроды размером 2×2×0,2 см последовательно полировали наждачной бумагой различных типов до типа 1200, обезжиривали ацетоном, промывали бидистиллированной водой, сушили фильтровальной бумагой и взвешивали. Затем образцы помещали в 1М растворы соляной кислоты объемом 100 мл с различной концентрацией ингибиторов. Через 6 ч электроды вынимали из растворов, промывали бидистиллированной водой, сушили фильтровальной бумагой и снова взвешивали. Из потери массы вычисляли эффективность IE ингибитора (в %) и степень заполнения θ ингибитором поверхности электрода:

$$IE = \frac{(W_{free} - W_{adid})}{W_{free}} \cdot 100;$$

$$\theta = \frac{(W_{free} - W_{adid})}{W_{free}}$$

где W_{free} и W_{adid} — потеря массы (мг/см²) электрода в отсутствие и присутствии ингибитора.

Измерение потенциодинамической поляризации. Использовали электрохимическую ячейку с тремя электродами. Рабочий электрод был изготовлен из стального листа размером 1×1 см. С одной стороны электроды были приварены к медной проволоке, используемой для подключения к источнику питания. Электроды были окружены стеклянной трубкой, закрепленной с помощью эпоксидной смолы. Насыщенный каломельный электрод и платиновую фольгу использовали соответственно в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода. Рабочий электрод погружали в 1М раствор соляной кислоты объемом 100 мл. Кривые катодной и анодной поляризации записывали с помощью потенциостата (гальваностата) GAMRY при скорости сканирования 2 мВ/с. Эксперименты проводили

Таблица 1

Концентрация ингибитора, М	IE , %	θ
<i>Соединение I</i>		
1·10 ⁻⁵	71,22	0,712
5·10 ⁻⁵	78,65	0,786
1·10 ⁻⁴	85,22	0,852
5·10 ⁻⁴	89,28	0,893
1·10 ⁻³	91,33	0,913
5·10 ⁻³	94,12	0,941
<i>Соединение II</i>		
1·10 ⁻⁵	74,32	0,743
5·10 ⁻⁵	79,98	0,800
1·10 ⁻⁴	87,64	0,876
5·10 ⁻⁴	90,83	0,908
1·10 ⁻³	93,14	0,931
5·10 ⁻³	95,66	0,957
<i>Соединение III</i>		
1·10 ⁻⁵	76,27	0,763
5·10 ⁻⁵	81,24	0,812
1·10 ⁻⁴	88,93	0,889
5·10 ⁻⁴	92,26	0,923
1·10 ⁻³	94,66	0,947
5·10 ⁻³	96,84	0,968

при температуре 30±1°С, поддерживаемой с помощью термостата. Эффективность ингибирования вычисляли из уравнения:

$$IE = \left[1 - \frac{i_{corr,add}}{i_{corr,free}} \right] \cdot 100,$$

где $i_{corr,add}$, $i_{corr,free}$ — плотности тока коррозии соответственно в присутствии и отсутствии ингибитора.

Спектроскопию электрохимического импеданса осуществляли с использованием потенциостата Volta Lab (модель PGZ-301) с программным обеспечением Voltammeter. Измерения проводили при переменном токе, потенциале разомкнутой цепи 4 мВ в интервале частот от 100 кГц до 50 МГц.

В табл. 1 приведены значения ингибирующей эффективности соединений I–III и степени заполнения поверхности, вычисленные из потери массы стальных электродов в 1М растворе соляной кислоты. Во всех случаях с увеличением концентрации ингибитора потеря массы уменьшалась, а эффективность ингибирования повышалась. Это

явление можно объяснить увеличением площади поверхности, занятой N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додециланилином, с его концентрацией. Считается, что первой стадией механизма ингибирования является адсорбция ингибитора на поверхности металл–раствор. При рассмотрении результатов видно, что при одинаковой концентрации ингибиторов их эффективность снижается в ряду:

$$III > II > I.$$

Базовую информацию о взаимодействии молекул ингибитора с поверхностью металла можно получить из изотерм адсорбции. Были предприняты попытки описать значения θ разными изотермами адсорбции. Лучшие результаты были получены с использованием изотермы Фрейндлиха:

$$\lg \theta = \lg K + n \lg C,$$

где K — константа равновесия процесса адсорбции ингибитора; C — концентрация ингибитора, М; n — константа.

На рис. 1 приведены графики зависимости $\lg \theta$ от $\lg C$ для

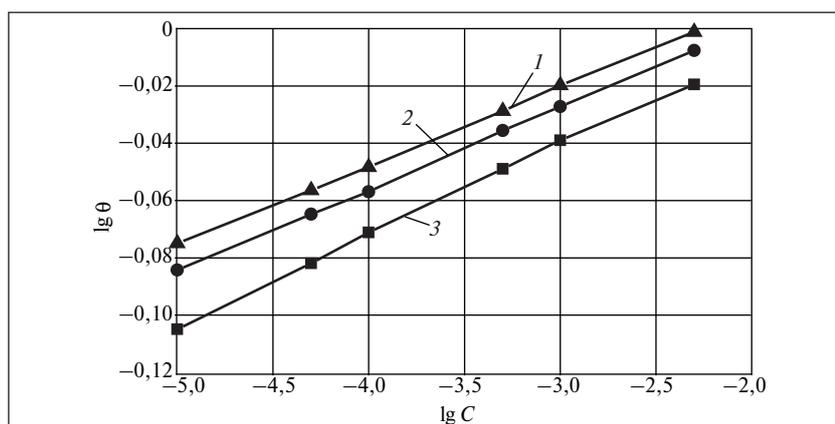


Рис. 1. Зависимость $\lg \theta$ от $\lg C$ для соединений: 1 – I; 2 – II; 3 – III

соединений I–III. Линейный характер зависимости свидетельствует о том, что адсорбция N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додециланилина на поверхности стали действительно описывается изотермой Фрейндлиха. Вычисленные значения констант равновесия адсорбции соединений I, II и III составляют соот-

ветственно 0,842; 0,822 и 0,776. Значения свободной энергии Гиббса адсорбции ΔG_{ads}^0 вычисляли из уравнения:

$$K = (1/55,5)\exp(-\Delta G_{ads}^0 / RT),$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Значения ΔG_{ads}^0 для соединений I, II и III составляют соответственно –9,52; –9,46 и –9,32 кДж/моль. Изменение свободной энергии адсорбции связано с равновесием адсорбции – десорбции воды, которое вносит большой вклад в общую свободную энергию адсорбции. Отрицательные значения ΔG_{ads}^0 свидетельствуют о

самопроизвольном характере адсорбции исследуемых соединений на поверхности стали.

Влияние температуры на скорость коррозии R_{corr} стали и ингибирующую эффективность соединений I–III в 1М растворе соляной кислоты, содержащем исследуемые соединения в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М, исследовали методом измерения потери массы в интервале температур 30–70°C (табл. 2). Видно, что с повышением температуры в присутствии всех ингибиторов потеря массы и скорость коррозии увеличиваются, а эффективность ингибирования уменьшается. Скорость коррозии вычисляли из уравнения Аррениуса:

$$R_{corr} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где E_a – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель.

На рис. 2 приведены зависимости $\lg R_{corr}$ от $1/T$ для 1М раствора соляной кислоты без ингибитора и этого же раствора, содержащего исследуемые соединения в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М. Энергия активации, вычисленная из угла наклона прямых, для раствора без ингибитора составляет 32,46 кДж/моль, для растворов, со-

Таблица 2

Температура, °С	R_{corr} , мг/(см ² ·мин)	IE, %
<i>Без ингибитора</i>		
30	0,620	–
40	0,841	–
50	1,050	–
60	1,283	–
70	1,526	–
<i>Соединение I</i>		
30	0,054	91,29
40	0,099	88,23
50	0,176	83,23
60	0,253	80,28
70	0,349	77,13
<i>Соединение II</i>		
30	0,043	93,06
40	0,082	90,25
50	0,149	85,81
60	0,225	82,46
70	0,326	78,69
<i>Соединение III</i>		
30	0,033	94,67
40	0,070	91,68
50	0,125	88,09
60	0,196	84,72
70	0,303	80,14

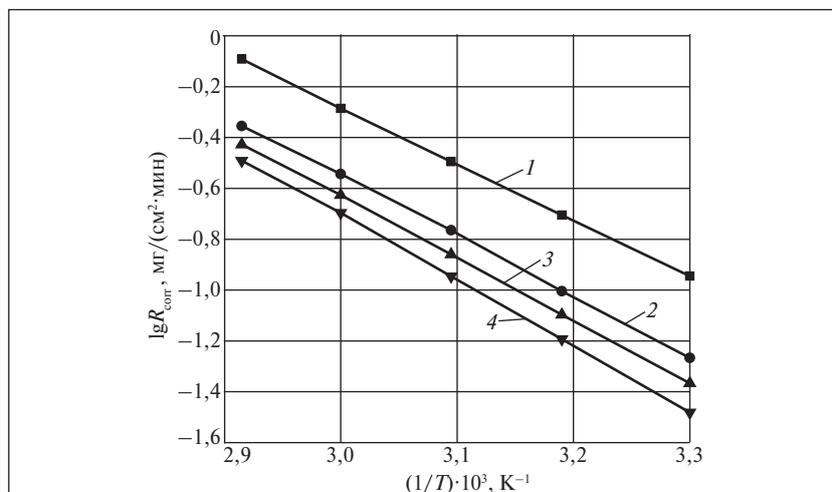
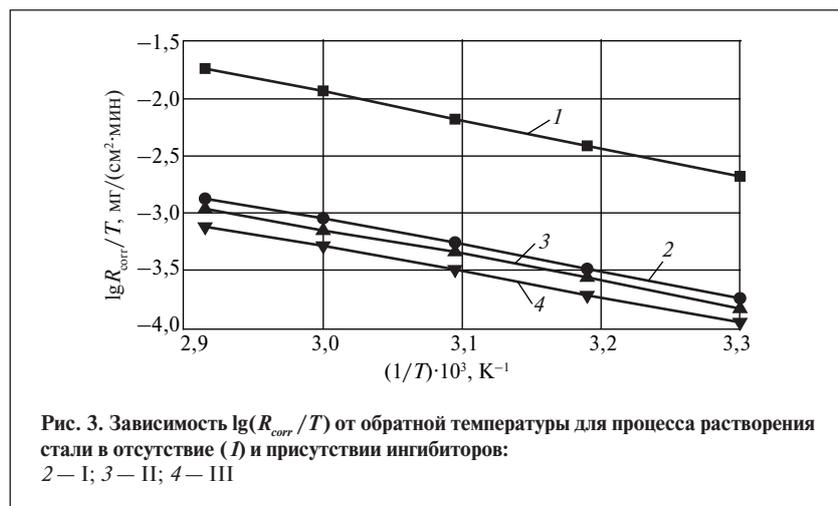


Рис. 2. Зависимость $\lg R_{corr}$ от обратной температуры для процесса растворения стали в отсутствие (1) и присутствии ингибиторов: 2 – I; 3 – II; 4 – III



держащих соединения I, II и III — соответственно 37,29; 40,88 и 44,36 кДж/моль. С повышением температуры происходит заметное ослабление процесса адсорбции ингибиторов и, соответственно, увеличение скорости реакции коррозии, поскольку большая поверхность металла подвержена действию кислоты [18].

Энтропию ΔS^0 и энтальпию ΔH^0 активации коррозии стали в 1М растворе соляной кислоты в присутствии исследованных соединений в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М вычисляли из уравнения переходного процесса [18]:

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

где N — число Авогадро; h — постоянная Планка.

График зависимости $\lg(R_{corr}/T)$ от $1/T$ (рис. 3) — прямая с углом наклона $\Delta H^0/2,303R$, отсекающая на оси ординат отрезок $\lg[(R/Nh) - \Delta S^0/2,303R]$. Значения ΔH^0 , вычисленные из угла наклона прямых, составляют 25,97 кДж/моль для раствора без ингибитора и соответственно 30,27; 34,88 и 36,25 кДж/моль для этого раствора, содержащего соединения I, II и III. Разные значения ΔH^0 для исследуемых соединений свидетельствуют о том, что их структура влияет на прочность адсорбционного слоя на поверхности металла.

Значения ΔS^0 , вычисленные из отрезка прямой на оси ординат, составляют для раствора без ингибитора $-215,22$ Дж/(моль·К) и соответственно $-226,32$; $-232,18$ и $-243,66$ Дж/(моль·К) для раствора, содержащего соединения I, II и III. Отрицательные значения ΔS^0 свидетельствуют о том, что активированный комплекс является определяющей скоростью стадией. При переходе от исходных веществ к активированному комплексу происходит упорядочивание системы [19].

Кривые анодной и катодной поляризации стального электрода, полученные при 30°C в 1М растворе соляной кислоты в отсутствие и присутствии ингибитора III в разных концентрациях, приведены на рис. 4. Аналогичные кривые были получены для соединений I и II (не показаны). Вычисленные для исследуемых ингибиторов параметры коррозии: анодная b_a и катодная b_c константы Тафеля, потенциал E_{corr} коррозии, плотность тока i_{corr} коррозии и эффективность ингибирования приведены в табл. 3. Видно, что ингибиторы сдвигают анодную и катодную ветви кривых поляризации в сторону меньшей плотности тока. Это свидетельствует о том, что исследованные соединения ингибируют как водородную деполаризацию, так и растворение железа [14].

Как видно из табл. 3, с повышением концентрации ингибитора наблюдаются следующие явления.

- Анодная и катодная константы Тафеля изменяются не сильно, следовательно, ингибиторы влияют на обе линии Тафеля в обоих направлениях. Из этого

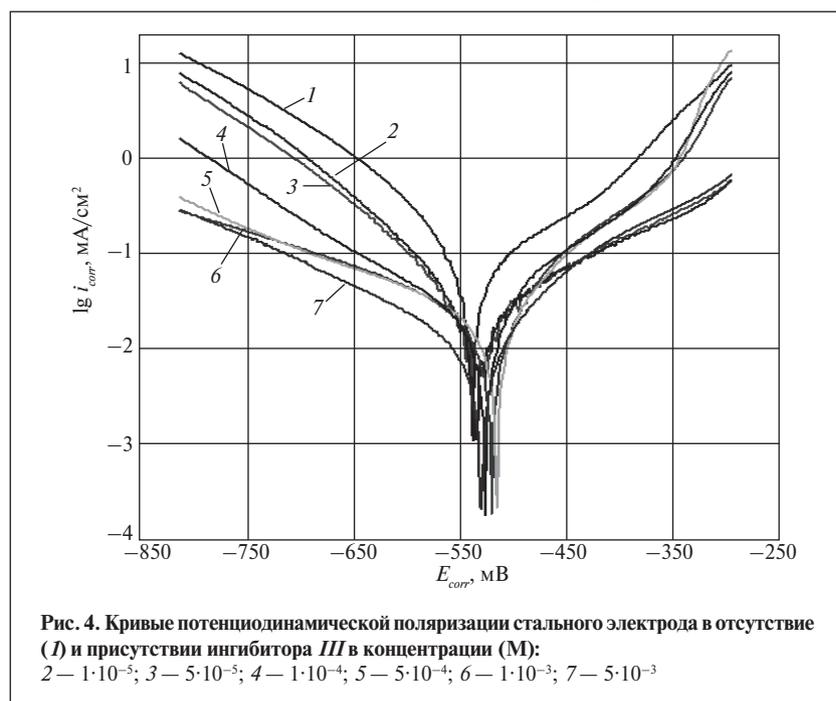


Таблица 3

Концентрация ингибитора, М	Константы Тафеля, мВ/10		E_{corr} , мВ (стандартный каломельный электрод)	i_{corr} , мА/см ²	IE, %
	b_a	b_c			
	<i>Без ингибитора</i>				
	142	-155	-526	0,235	—
	<i>Соединение I</i>				
1·10 ⁻⁵	225	-133	-530	0,064	72,16
5·10 ⁻⁵	216	-125	-526	0,018	79,57
1·10 ⁻⁴	202	-115	-523	0,037	84,25
5·10 ⁻⁴	180	-122	-527	0,023	90,21
1·10 ⁻³	155	-112	-527	0,018	92,34
5·10 ⁻³	129	-106	-520	0,012	94,89
	<i>Соединение II</i>				
1·10 ⁻⁵	218	-138	-533	0,055	76,95
5·10 ⁻⁵	210	-120	-527	0,042	82,12
1·10 ⁻⁴	197	-144	-526	0,027	88,51
5·10 ⁻⁴	160	-160	-5015	0,021	91,06
1·10 ⁻³	135	-112	-510	0,016	93,19
5·10 ⁻³	120	-108	-514	0,011	95,31
	<i>Соединение III</i>				
1·10 ⁻⁵	205	132	-535	0,055	76,59
5·10 ⁻⁵	197	123	-530	0,041	82,55
1·10 ⁻⁴	165	134	-525	0,025	89,36
5·10 ⁻⁴	140	125	-527	0,016	93,19
1·10 ⁻³	125	106	-520	0,012	94,89
5·10 ⁻³	115	102	-518	0,009	96,17

следует, что изменение концентрации ингибиторов не влияет на механизм реакции коррозии. Таким образом, ингибирующее действие соединений обусловлено простым блокированием поверхности электрода [20], в результате чего площадь поверхности, подверженной действию агрессивной среды, уменьшается.

- Значения потенциала коррозии смещаются в сторону менее отрицательных значений; плотность тока коррозии уменьшается, а эффективность ингибирования увеличивается.

- Исследуемые соединения являются ингибиторами смешанного типа (в большей степени анодными).

- Эффективность ингибиторов, вычисленная с помощью измерения поляризации, снижается в ряду:

$$III > II > I.$$

На рис. 5 приведены диаграммы Найквиста для стали в

1М растворе соляной кислоты в отсутствие и присутствии соединения III в разных концентрациях при 30°C. Аналогичные кривые были получены для соединений I и II (не показаны). Диаграммы Найквиста представляют собой

полуокружности; Z_{img} — мнимая часть импеданса, Z_{real} — действительная часть импеданса. Сопротивление R_{ct} переносу заряда вычисляли из разности импеданса при низкой и высокой частотах [21]. Для определения емкости двойного слоя C_{dl} определяли частоту f , при которой мнимая часть импеданса максимальна, т. е. $f(-Z'_{img})$. Значение C_{dl} вычисляли из уравнения:

$$f(-Z'_{img}) = \frac{1}{2/TC_{dl}R_{ct}}.$$

Из известного сопротивления переносу заряда вычисляли эффективность ингибирования:

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

где $R_{ct,add}$, $R_{ct,free}$ — сопротивление переносу заряда соответственно в присутствии и отсутствие ингибитора.

Параметры импеданса приведены в табл. 4. Видно, что с повышением концентрации ингибиторов сопротивление переносу заряда увеличивается, а емкость двойного слоя уменьшается. Уменьшение C_{dl} обусловлено адсорбцией ингибиторов на поверхности стали [22].

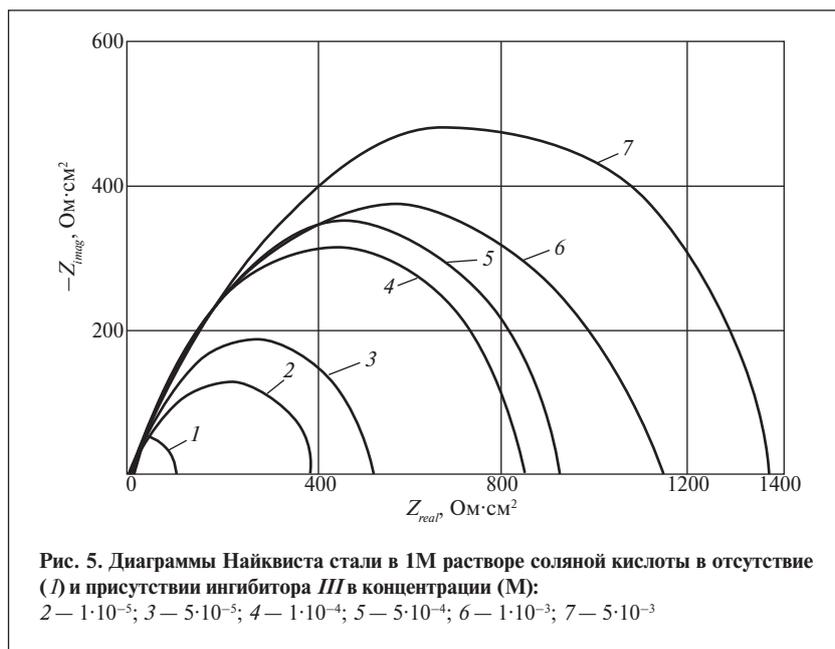


Рис. 5. Диаграммы Найквиста стали в 1М растворе соляной кислоты в отсутствие (1) и присутствии ингибитора III в концентрации (М): 2 — 1·10⁻⁵; 3 — 5·10⁻⁵; 4 — 1·10⁻⁴; 5 — 5·10⁻⁴; 6 — 1·10⁻³; 7 — 5·10⁻³

Таблица 4

Концентрация ингибитора, М	R_{cp} , Ом/см ²	$C_{дr}$, мкФ/см ²	IE, %
<i>Без ингибитора</i>			
	112	125,4	—
<i>Соединение I</i>			
1·10 ⁻⁵	282	36,1	71,21
5·10 ⁻⁵	420	26,5	78,86
1·10 ⁻⁴	682	21,6	82,77
5·10 ⁻⁴	855	11,45	90,86
1·10 ⁻³	990	8,58	93,15
5·10 ⁻³	1122	7,25	94,22
<i>Соединение II</i>			
1·10 ⁻⁵	350	31,19	75,12
5·10 ⁻⁵	458	21,04	83,22
1·10 ⁻⁴	678	17,33	86,18
5·10 ⁻⁴	890	10,19	91,87
1·10 ⁻³	1012	7,75	93,82
5·10 ⁻³	1208	6,02	95,19
<i>Соединение III</i>			
1·10 ⁻⁵	395	27,22	78,29
5·10 ⁻⁵	512	21,10	83,12
1·10 ⁻⁴	795	12,38	90,13
5·10 ⁻⁴	996	7,95	93,66
1·10 ⁻³	1082	6,12	95,12
5·10 ⁻³	1297	4,26	96,60

Эффективность ингибиторов снижается в ряду:



Результаты спектроскопии электрохимического импеданса для эквивалентной цепи, использованной для моделирования поверхности сталь — раствор со-

ляной кислоты, ранее [23] были объяснены для процесса коррозии стали в кислой среде.

Неионогенные ПАВ, к которым относится N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додecil-анилин, в водных средах значительно снижают скорость коррозии стали, что обусловлено их высокой

способностью адсорбироваться на поверхности металла с образованием прочной защитной пленки. Адсорбция обычно протекает быстро, благодаря чему металл защищается от действия водной среды. Кроме того, адсорбированные молекулы могут внедряться в оксидную пленку и реагировать с ней с образованием защитной пространственной сетки [24].

Эффективность ингибирования рассмотренных соединений повышается с увеличением числа оксиэтиленовых звеньев в их молекуле. Эти звенья благоприятствуют протеканию адсорбции ввиду наличия неподеленной пары электронов. Ингибирующая эффективность рассматриваемых соединений, вычисленная разными методами, неодинакова, что обусловлено различными условиями экспериментов. Однако общая тенденция изменения эффективности ингибирования в ряду соединений I—III очевидна.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке King Abdulaziz University (Jeddah, Saudi Arabia), номер гранта 430/007-17. Ответственный исследователь — Ф. М. Аль-Новайзер.

The inhibiting effect of N,N-di(polyoxyethylene)-4-dodecylaniline having different numbers of oxyethylene units on steel corrosion in 1 M hydrochloric acid solution is studied by weight loss measurement, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy. It is established that the studied compounds are good corrosion inhibitors. The inhibition effect increases with the concentration of the inhibitor and the number of oxyethylene units in its chain and with the fall of temperature. The inhibiting effect of the studied compounds stems from blocking of the metal surface due to adsorption of oxyethylene units of the inhibitor. The adsorption process is described by the Freundlich isotherm. The referred compounds act as mixed (mainly anodic) type of inhibitors. Some thermodynamic corrosion parameters are calculated.

Key words: corrosion inhibitor, N,N-di(polyoxyethylene)-4-dodecylaniline, iron, adsorption.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Obot B., Obi-Egbedi N. O.* — Corros. Sci. — 2010. — V. 52. — P. 198–204.
2. *Sastry V. S.* Corrosion Inhibitors. Principles and applications. — New York: John Wiley & Sons, 1998.
3. *Li X., Deng S., Fu H. et al.* — Electrochim. Acta. — 2009. — V. 54. — P. 4089–4098.
4. *Moretti G., Guidi F., Gion G.* — Corros. Sci. — 2004. — V. 46. — N 2. — P. 387–403.
5. *Zhang Z., Chem S., Li Y. et al.* — Ibid. — 2009. — V. 51. — N 2. — P. 291–300.
6. *Chetonani A., Hammouti B., Benhadda T. et al.* — Appl. Surf. Sci. — 2005. — V. 249. — P. 375–385.
7. *Abd El-Maksoud S. M.* — Corros. Sci. — 2002. — V. 44. — P. 803–813.
8. *Khaled K. F., Hackerman N.* — Mater. Chem. & Phys. — 2003. — V. 82. — N 3. — P. 949–960.
9. *Zhou J., Chem S., Zhang L. et al.* — J. Electroanal. Chem. — 2008. — V. 612. — N 2. — P. 257–268.

10. *Shpanko S. P., Grigor'ev V. P., Plekhanova E. et al.* — Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2010. — V. 46. — N 2. — P. 255–260.
11. *Al Neami K. K., Mohamed A. K., Kenawy I. M. et al.* — Monatshefte für Chemie. — 1999. — V. 126. — P. 369.
12. *Zor S., Yazic B., Erbil M.* — Corros. Sci. — 2005. — V. 47. — N 11. — P. 2700–2710.
13. *Hegazy M. A., Abdallah M., Ahmed H.* — Ibid. — 2010. — V. 52. — P. 2897–2904.
14. *Zaafarany I., Abdallah M.* — Int. J. Electrochem. Sci. — 2010. — V. 5. — P. 18–28.
15. *Algaber A. S., El. Nemma E. M., Saleh M. M.* — Mater. Chem. & Phys. — 2004. — V. 86. — N 1. — P. 26–32.
16. *Migahed M. A., Abd El Raouf M., Al. Sabagh A. M. et al.* — Electrochim. Acta. — 2005. — V. 50. — P. 4683–4689.
17. *Hanna F., Sherbini G. M., Barakat Y.* — In: Proc. 10th Int. Cong. on Metallic Corrosion, Madras, November 1987. — V. 3. — P. 2771.
18. *Putilova I. K., Balezin S. A., Barasainks Y. P.* Metallic Corrosion Inhibitors. — Oxford: Pergamon press, 1960. — P. 30.
19. *Fouda A. S., Al-Sarawy A. A., El-Katari E. E.* — Desalination. — 2006. — V. 201. — P. 1–13.
20. *Khaled K. F.* — Electrochemical Acta. — 2003. — V. 48. — P. 2493–2503.
21. *Epelboin I., Keddam M., Takenouti H.* — J. Appl. Electrochem. — 1972. — V. 2. — P. 71–76.
22. *Rosenfeld I. L.* Corrosion Inhibitors. — New York: McGraw Hill, 1981.
23. *Hegazy M. A.* — Coros. Sci. — 2005. — V. 51. — P. 2610–2618.
24. *Gonzalez Y., Lafont M. C., Pebree N. et al.* — Ibid. — 1995. — V. 37. — P. 1823–1837.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) на русском и английском языках и список ключевых слов.

2. Объем статьи не должен превышать 10 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные подписи.

3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.

4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.

5. Графическая информация представляется в черно-белом цвете (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.

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

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

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

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

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

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

Сорбционные характеристики сорбентов на основе пенополивинилхлорида

Предложены сорбенты на основе пенополивинилхлорида для сорбции нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Показано, что варьированием объемной массы сорбентов можно регулировать их сорбционную емкость в широких пределах. Установлена зависимость изменения сорбционной емкости сорбента от кратности регенерации и толщины нефтяного слоя на поверхности воды.

Ключевые слова: пенополимеры, объемная масса, сорбционная емкость, полимерные сорбенты.

Продолжительное время к сорбционным методам очистки загрязненной нефтью поверхности воды относились с некоторым скептицизмом, в связи с чем предпочтение в большей степени отдавали механическим методам [1]. Исследования в области разработки и изучения сорбентов подтвердили эффективность сорбционных методов очистки поверхности воды [2–4]. По мере накопления большого объема экспериментальных данных в этой области, все больше внимания стало уделяться разработке высокоэффективных сорбентов на основе пенополимерных материалов [5–7].

Одно из преимуществ сорбционного метода заключается в том, что собранная гидрофобными сорбентами нефть содержит весьма незначительное количество воды. Конечно, нельзя с полной уверенностью говорить о полной очистке, так как в любом случае часть нефти растворяется в воде на различных глубинах, а более тяжелые фракции оседают на дно. Поэтому для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на поверхности воды и для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий первостепенное значение приобретает необходимость разработки и использования эффективных сорбентов, обладающих высокой

сорбционной емкостью и скоростью сорбции.

Цель данной работы — исследование влияния макроструктуры, объемной массы и кратности регенерации пенополимерного сорбента на основе поливинилхлорида на его сорбционные характеристики в зависимости от типа сорбируемого нефтепродукта.

Объектами исследования служили сорбенты на основе пенополивинилхлорида (ППВХ), представляющие собой вспененный сшитый ППВХ с закрытоячеистой макроструктурой, который формируется в процессе экструзии расплава полимерной композиции при температуре 433–463°C. В качестве газообразователя использовали азодикарбонамид, сшивающего агента — пероксид дикумила. Для придания сорбенту гидрофобных свойств в его состав вводили нефтяной битум. В процессе экструзии получается вспененный, гидрофобный наполненный битумом сшитый полимер в виде крошки с размером частиц 5–7 мм, обладающий длительной плавучестью.

В качестве сорбата использовали бинагадинскую нефть Апшеронского полуострова (г. Баку), мазут, дизельное топливо, компрессорное и трансформаторное масла. Нефть имеет следующие характеристики: плотность при 20°C — 851 кг/м³, кинематическая вязкость при 50°C

— 5,5 мм²/с, температура вспышки — 160°C. Используемое дизельное топливо имело следующие характеристики: плотность при 20°C — 810 кг/м³, кинематическая вязкость при 50°C — 10,9 мм²/с, температура вспышки — 67°C. Характеристики мазута — плотность при 20°C — 945,3 кг/м³, условная вязкость при 100°C — 3,96, температура застывания — минус 6°C, температура воспламенения — 223°C, содержание серы — 0,34% мас., коксуемость — 4,85% мас. Характеристики компрессорного масла марки К-19 и трансформаторного масла марки Т-1500 отвечали требованиям соответствующих стандартов на эти масла.

Объемную массу (кажущуюся плотность) сорбентов определяли как отношение массы полимера к его геометрическому объему. Для определения сорбционной емкости взвешенное количество сорбента засыпали в стакан с водой, толщину слоя нефтепродуктов на поверхности которой варьировали в интервале 0,5–5 мм. После определенного времени выдерживания содержащий нефтепродукт сорбент вновь взвешивали и по разности результатов взвешивания до и после сорбции определяли количество сорбированного нефтепродукта. По отношению массы поглощенного нефтепродукта к исходной массе сорбента определяли сорбцион-

ную емкость сорбента по данному нефтепродукту.

Исследования по разработке и применению пенополимерных сорбентов заставляют акцентировать внимание на пяти основных критериях, предопределяющих их качество:

- высокая сорбционная емкость;
- длительная плавучесть;
- гидрофобность;
- способность к многократной регенерации;
- экологически безопасная утилизация отработанных сорбентов.

Очевидно, что пенополимерные материалы, удовлетворяющие вышеуказанным требованиям, могут стать высокоэффективными сорбентами для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды [6].

В результате проведенных нами исследований было установлено, что эффективность сорбции в значительной степени зависит от объемной массы сорбента и толщины слоя нефти на поверхности воды. Исследования в этом направлении весьма ограничены, хотя имеют весьма важное значение для правильного выбора сорбента для эффективной очистки загрязненной нефтью водной поверхности [6–9].

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния на сорбционную емкость сорбентов на основе ППВХ их объемной массы и толщины слоя нефти и нефтепродуктов на поверхности воды. Видно, что независимо от типа нефтепродукта и объемной массы сорбента с увеличением толщины слоя нефтепродукта с 0,5 до 5 мм наблюдается общая тенденция повышения сорбционной емкости. Интересно отметить, что максимальная сорбция каждого нефтепродукта достигается на сорбентах с определенной объемной массой. Так, увеличение толщины пленки нефти и ма-

Таблица 1

Объемная масса сорбента, кг/м ³	Сорбционная емкость, кг/кг, при толщине слоя нефтепродукта на поверхности воды, мм				
	0,5	1	3	4	5
<i>Сорбируемая среда</i>					
<i>Бинагадинская нефть</i>					
65	16,7	22,3	28,8	37,0	37,2
190	12,0	17,4	23,0	30,7	31,0
320	8,9	12,7	17,6	21,2	21,0
550	4,1	5,8	7,4	11,9	12,0
<i>Мазут</i>					
65	13,0	18,3	25,7	32,2	32,0
190	10,1	14,8	19,2	26,8	27,1
320	3,7	6,9	11,5	15,1	15,3
550	2,0	4,6	6,6	7,8	8,0
<i>Дизельное топливо</i>					
65	2,8	3,7	5,8	6,4	6,2
190	6,1	9,5	13,3	15,2	15,0
320	9,5	13,9	18,4	25,5	25,5
550	10,8	15,6	22,7	31,2	31,5
650	8,7	11,0	13,6	14,3	14,5
<i>Компрессорное масло</i>					
65	9,6	13,6	16,6	19,0	19,0
190	13,4	17,4	22,8	29,6	30,3
320	14,8	19,9	25,3	32,5	33,0
550	8,5	12,8	17,5	21,6	22,4
<i>Трансформаторное масло</i>					
65	10,2	14,3	17,7	21,3	21,5
190	14,4	18,9	24,4	31,1	31,1
320	15,6	21,2	27,8	34,6	35,2
550	12,0	13,8	19,4	23,5	23,0

Примечание. Продолжительность экспозиции при температуре 25°C – 5 ч.

зута способствует максимальной их сорбции только на сорбенте с объемной массой 65 кг/м³. В процессе сорбции дизельного топлива максимальная сорбция достигается, наоборот, на сорбенте со сравнительно большой (550 кг/м³) объемной массой. При сорбции трансформаторного и компрессорного масел наилучшие результаты достигаются на сорбенте с объемной массой 320 кг/м³.

В данном случае обнаруживается способность полимерного сорбента к избирательной сорбции тех или иных нефтепродуктов. Для всесторонней интерпретации обнаруженных закономерностей необходимо об-

ратиться к основным положениям физикохимии полимеров в части их сорбционных особенностей [10] и к рассмотрению свойств нефти и нефтепродуктов.

Совершенно очевидно, что по мере уменьшения объемной массы сорбентов на основе ППВХ образуется макроструктура большими размерами закрытых ячеек. Внутренняя поверхность таких ячеек при контактировании с сорбатом играет роль внешней поверхности.

Механизм сорбции нефтепродуктов пенополимерными сорбентами сложный и в немалой степени зависит от термодинамического сродства сорбента к сорбату. В зависимости от вели-

чины этого средства объемная скорость диффузии для каждой пары сорбент—сорбат будет различаться. Чем больше средство полимера к сорбату, тем лучше смачиваются стенки ячеек, в результате чего наблюдается увеличение сорбционной емкости. Поливинилхлорид и нефтепродукты относятся к полярным веществам, что может быть одним из основных условий, при котором обеспечивается более полная смачиваемость ячеистой поверхности сорбента. Так, например, было установлено, что угол смачивания поверхности пластинок поливинилхлорида нефтью и нефтепродуктами имеет низкое значение и колеблется в пределах 10–12°. Эти данные подтверждают наши доводы относительно хорошей смачиваемости нефтепродуктами поверхности ячеек ППВХ. При этом немаловажную роль играет битум, наличие которого в составе ППВХ положительно сказывается на улучшении смачиваемости сорбента сорбатов.

При минимальной (65 кг/м³) объемной массе сорбента размер ячейки колеблется в пределах 0,8–1 мм. В процессе сорбции на таких сорбентах нефть и мазут относительно легко диффундируют в более глубокие участки ячеистой макроструктуры сорбента. По мере увеличения объемной массы сорбента и, соответственно, уменьшения размера ячейки диффузия нефти и мазута в более глубокие участки ячеистой макроструктуры затрудняется, что обуславливает снижение сорбционной емкости сорбента.

В случае сорбции на сорбентах с объемной массой 65 кг/м³ дизельного топлива часть его не удерживается в ячейках и стекает с образца непосредственно при взвешивании. Видимо, это тот случай, когда силы притяжения между молекулами сорбата выше, чем между молекулами сорбента и сорбата. Иными словами, здесь

сказывается объемный фактор и удерживающая способность ячеистой поверхности сорбента, которая в совокупности определяется вязкостью нефтепродукта, а также вандерваальсовыми и полярными силами, существующими между молекулами сорбата и сорбента.

По мере увеличения объемной массы сорбента размер ячеек уменьшается, что приводит к повышению удерживающей способности при сорбции дизельного топлива и, как следствие, повышению сорбционной емкости. Максимальная сорбционная емкость по дизельному топливу была зафиксирована на сорбентах с объемной массой 550 кг/м³. Однако это вовсе не означает, что дальнейшее увеличение объемной массы сорбента будет способствовать повышению сорбционной емкости по дизельному топливу. Так, например, при толщине слоя дизельного топлива 5 мм сорбционная емкость сорбента с объемной массой 650 кг/м³ в 2,13 раза меньше, чем сорбента с объемной массой 550 кг/м³.

При увеличении толщины слоя нефтепродуктов на поверхности воды от 0,5 до 5 мм максимальное увеличение сорбционной емкости по компрессорному и трансформаторному маслам составило соответственно 123 и 126%. Такое увеличение сорбционной емкости было зафиксировано на сорбентах с размером ячеек 0,2–0,4 мм и объемной массой 320 кг/м³. Полученные данные еще раз свидетельствуют о том, что толщина слоя углеводородов на поверхности воды существенно влияет на сорбционную емкость сорбентов. Это обстоятельство можно объяснить тем, что, когда размеры полимерной крошки соизмеримы с толщиной слоя нефтепродукта, происходит одновременная миграция сорбата по всей поверхности сорбента. Это безусловно сказывается на увеличении сорбционной емко-

сти. С уменьшением толщины слоя нефтепродукта только часть поверхности сорбента участвует в процессе сорбции, что и приводит к снижению сорбционной емкости.

Очевидно, что для сорбции нефти и мазута наиболее эффективен сорбент с минимальной (65 кг/м³) объемной массой, для масел — сорбент со средней (320 кг/м³) объемной массой, а для дизельного топлива — с объемной массой около 550 кг/м³.

При использовании полимерных сорбентов немаловажное значение придается снижению их себестоимости, которое достигается, как правило, в результате использования вторичных полимерных материалов или увеличения кратности регенерации сорбентов. В данной работе основное внимание уделено исследованию сорбентов, полученных на основе вторичных продуктов. При этом также представляет интерес исследование влияния кратности регенерации сорбентов на их сорбционную емкость в зависимости от их объемной массы (табл. 2). Видно, что с увеличением кратности регенерации от 1 до 5 наблюдается общая тенденция к незначительному снижению сорбционной емкости независимо от объемной массы сорбентов. Так, например, после пятикратной регенерации сорбента с объемной массой 65 кг/м³ наблюдается снижение его сорбционной емкости по нефти и мазуту соответственно на 18,5 и 29,7%. У сорбента с объемной массой 550 кг/м³ сорбционная емкость по дизельному топливу снижается от первоначального значения на 10%. Для сорбента с объемной массой 320 кг/м³ сорбционная емкость по компрессорному и трансформаторному маслам снижается на 12,8%.

Различие в поведении сорбентов после регенерации заключается лишь в том, что при использо-

Таблица 2

Объемная масса сорбента, кг/м ³	Сорбционная емкость, кг/кг, для				
	нефти	мазута	дизельного топлива	компрессорного масла	трансформаторного масла
<i>Кратность регенерации сорбента – 0</i>					
65	18,4	19,5	3,2	12,5	13,0
190	14,5	14,0	7,0	13,1	13,9
320	11,3	6,2	10,1	14,8	15,6
550	8,2	3,3	12,0	13,9	13,1
<i>Кратность регенерации сорбента – 1</i>					
65	17,6	16,1	3,5	12,5	13,0
190	12,4	11,2	6,7	13,0	13,5
320	8,6	5,5	9,5	14,0	14,2
550	5,0	3,0	11,0	13,2	13,0
<i>Кратность регенерации сорбента – 2</i>					
65	17,2	15,3	3,5	12,3	12,8
190	11,6	10,6	6,7	12,6	13,3
320	7,2	5,0	9,4	13,8	14,0
550	4,4	2,6	10,8	11,1	12,5
<i>Кратность регенерации сорбента – 3</i>					
65	15,8	14,4	3,2	12,0	12,5
190	11,4	10,0	6,5	12,2	13,0
320	6,8	4,5	9,5	12,9	13,7
550	4,0	2,3	10,8	11,0	11,5
<i>Кратность регенерации сорбента – 4</i>					
65	15,5	14,2	3,0	11,2	12,5
190	11,0	9,4	6,6	12,0	12,9
320	6,8	4,2	9,4	13,0	13,8
550	4,0	2,3	10,8	10,9	11,6
<i>Кратность регенерации сорбента – 5</i>					
65	15,0	13,7	3,0	10,4	12,5
190	11,0	9,5	6,6	11,8	12,9
320	6,3	3,7	9,2	12,9	13,6
550	3,8	2,0	10,8	10,6	11,4

Примечание. Продолжительность экспозиции при температуре 25°C – 48 ч, толщина слоя нефтепродукта – 0,5 мм.

вании в качестве сорбата нефти или мазута эффективность сорбции после регенерации снижается в большей степени, чем при сорбции нефтяных масел и дизельного топлива. По-видимому, это можно объяснить тем, что в процессе

сорбции нефти и мазута часть ячеек сорбента засоряется различными примесями и частицами, содержащимися в нефти и мазуте. Эти примеси при центрифугировании не высвобождаются из полимерного сорбента, а наоборот,

накапливаются в ячейках после каждой процедуры регенерации. При сорбции дизельного топлива и масел обнаруживается минимальное снижение сорбционной емкости, что объясняется отсутствием в этих нефтепродуктах механических примесей.

Следует отметить, что полученные данные о сорбционной емкости сорбентов после пятикратной регенерации являются вполне обнадеживающими для дальнейшего многократного использования этих сорбентов (в том числе сорбентов для поглощения нефти и мазута).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что сорбенты на основе ППВХ отличаются высокими сорбционными свойствами и эксплуатационными характеристиками. Очевидно, что при оценке качественных характеристик и эффективности пенополимерных сорбентов необходимо принимать во внимание их объемную массу и морфологические особенности макроструктуры. Установлено, что максимальная сорбционная емкость по нефти и нефтепродуктам достигается в процессе избирательной сорбции на полимерных сорбентах с определенной объемной массой. Проведенные ранее исследования других полимерных сорбентов [6–8] также показали, что практически во всех случаях сорбция протекает примерно по одной закономерности. Это свидетельствует о необходимости унифицированного подхода к выбору сорбентов с учетом их объемной массы и морфологических особенностей.

Sorbents based on polyvinylchloride foam (expanded polyvinylchloride) for sorbing oil and oil products from water surface are proposed. It is shown that the sorption capacity of the sorbents can be controlled within wide limits by varying the volume weight of the sorbents. The change in sorption capacity of the sorbent is found to be dependent on the multiplicity (frequency) of regeneration and thickness of the oil layer on the water surface.

Key words: foam (expanded) polymers, volume weight, sorption capacity, polymeric sorbents.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кахраманов Н. Т., Салимова Н. А., Гусейнов Э. Ю.* — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2007. — № 4–5. — С. 102–107.
2. *Паренаго О. П., Давыдова С. Л.* — Нефтехимия. — 1999. — Т. 39. — № 1. — С. 3–13.
3. *Консейсао А. А., Самойлов Н. А., Хлесткин Р. Н.* — ХТТМ. — 2007. — № 2. — С. 42–46.
4. *Сироткина Е. Е., Иванов В. Г., Глазкова Е. А. и др.* — Нефтехимия. — 1998. — Т. 38. — № 2. — С. 151–154.
5. *Заневская Ю. В., Навроцкий О. Д., Емельянов В. К. и др.* — Науковий вісник УкрНДІПБ. — 2009. — № 2 (20). — С. 47–51.
6. *Kakhramanov N. T.* — In: International Simposium, Natural Cataclysms and Global Problems of the Modern Civilization, Baku, International Academy of Science, 24–27 September 2007. — P. 579–582.
7. *Гусейнов Э. Ю.* — Автореферат канд. дисс. — Баку, 2009.
8. *Кахраманлы Ю. Н.* — Процессы нефтехимии и нефтепереработки. — 2009. — Т. 10. — № 3–4 (39–40). — С. 299–304.
9. *Сироткина Е. Е., Новоселова Л. Ю.* — Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — № 3. — С. 359–377.
10. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. — М.: Химия, 1978. — 544 с.

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.

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.

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

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

Разработка и применение присадок к топливам в 2006–2010 гг.

На основе анализа литературной и патентной информации рассмотрена ситуация в области присадок к топливам в 2006–2010 гг. Выявлены основные тенденции в разработке присадок, охарактеризованы основные типы присадок.

Отмечено, что в России преобладают импортные присадки, но благодаря отечественным разработкам, появившимся в рассматриваемый период, начался процесс импортозамещения, который в перспективе может устранить зависимость топливной промышленности от зарубежных поставок.

Приведен анализ потребности российской нефтеперерабатывающей промышленности в присадках, необходимых для получения топлив, отвечающих современным требованиям. Охарактеризованы отечественные разработки в области присадок.

Ключевые слова: присадка, топливо, патентование присадок, противоизносная присадка, алкилнитрат, депрессор, диспергатор парафинов, моющая присадка.

В настоящей статье, являющейся продолжением обзоров, охватывавших период 1986–2005 гг. [1], рассматривается ситуация в области присадок к топливам в 2006–2010 гг. Особенности этого периода стали повышенное внимание к присадкам, необходимым для работы дизельных топлив в соответствии с требованиями Евро-3, 4 и 5, использование многофункциональных присадок и маркеров для создания брендовых марок бензинов и дизельных топлив, а также увеличение интереса к поглотителям летучих соединений серы в остаточных топливах.

Одновременно почти полностью была прекращена какая-либо деятельность в области морально устаревших присадок. Прежде всего, это относится к антидетонаторам на основе соединений металлов, и не только свинца, но также железа и марганца. Практически не используются антидымные присадки на основе соединений бария, кальция и других металлов. Необходимость в них отпала в связи с появлением двигателей более совершенных конструкций, для поддержания оптимального рабочего режима

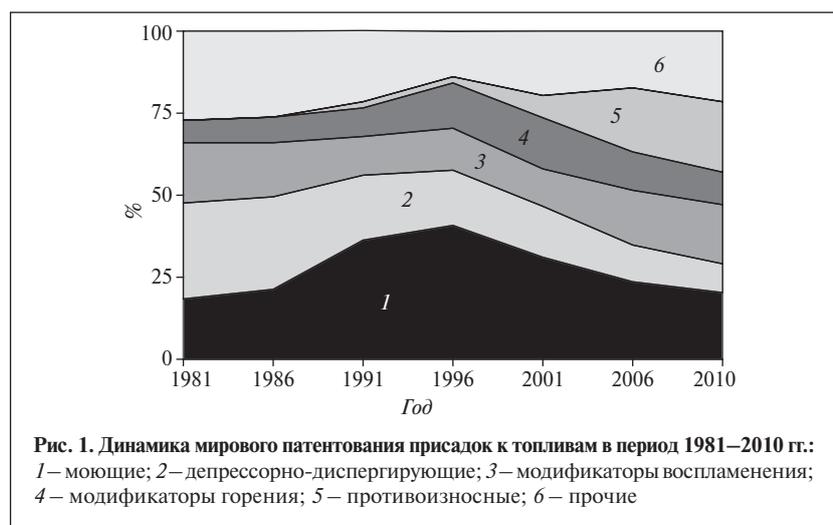
которых достаточно использовать моющие присадки. Отметим, что присадки, эффективные в карбюраторных двигателях (имеются в виду присадки, предназначенные для двигателей инжекторного типа), окончательно утратили свое значение вместе с этими двигателями.

Увеличение объема потребления биотоплив обусловило интенсивные исследования в области специфических присадок: антикоррозионных для спиртобензиновых смесей, антиоксидантов и депрессоров для биодизеля. Поскольку по составу биотоплива отличаются от топлив нефтяного происхождения, присадки к ним, вероятно, тоже должны иметь свои особенности. Пока механизмы действия присадок к биотопливам исследованы плохо и, следовательно, оптимальные композиции таких присадок еще не разработаны. Важность и перспективность этого направления отчасти подтверждается прогнозом [2], согласно которому рост потребления ингибиторов коррозии для топлив, содержащих оксигенаты, будет увеличиваться опережающими темпами.

Проблемы производства и применения присадок к топливам в России рассматривались в ряде конференций [3], заседаниях комитета по топливам и маслам Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков России [4], других мероприятиях. В 2010 г. вышло 3-е издание справочника по присадкам к топливам [5]. Необходимо отметить также, что в последнее время в нашей стране начался активный процесс импортозамещения. Ситуация на рынке присадок складывалась таким образом, что в рассматриваемый промежуток времени импортные присадки преобладали над отечественными. Для России сложившееся положение могло быть только временным, поэтому появились первые отечественные разработки, по техническому уровню не уступающие современным зарубежным образцам.

Мировая патентная ситуация

В общем случае статистика патентования отражает два момента: значимость патентуемого направления и количество защищаемых технических решений. Динамика патентования присадок основных типов в период 1981–2010 гг.



представлена на **рис. 1**. В период 2006–2010 гг. наблюдается продолжение тенденций, характерных для предыдущего пятилетия. Снижается интенсивность патентования *моющих присадок*, хотя скорость снижения несколько замедлилась, что, вероятно, объясняется появлением новых присадок к дизельным топливам, которым ранее уделялось очень мало внимания. Уменьшается интенсивность патентования *депрессорно-диспергирующих присадок*. Нельзя сказать, что практическая значимость и тех и других присадок снизилась. Дело в том, что процесс интенсивного перебора вариантов закончился, оптимальные составы найдены и вышли на рынок, конкурируя между собой преимущественно по цене и качеству.

Количество запатентованных присадок, улучшающих воспламеняемость (*антидетонаторов* и *проторов воспламенения* дизельных топлив), медленно, но устойчиво увеличивается. В мире антидетонаторы используются редко, что пока не относится к России и некоторым другим странам. Причина большого интереса к проторам воспламенения заключается в повышении требований к цетановому числу дизельных топлив (в соответствии с нормами Евро-5 – не менее 55 ед.) при

одновременном увеличении доли низкоцетановых дизельных фракций, получаемых в процессах глубокой переработки нефти. Однако сомнительно, что патентование новых композиций будет активно продолжаться и впредь. Обзор возможных вариантов показывает, что наилучшими проторами воспламенения по совокупности показателей эффективности – цена – технология остаются алкилнитраты.

Продолжается патентование в области присадок, улучшающих горение топлив: преимущественно *катализаторов горения* мазутов. Усиленно патентуются *противоизносные присадки*. Среди прочих присадок следует отметить присадки-поглотители активной серы. За пределами настоящего обзора остается информация о присадках к топливам с биодобавками. Этот вопрос заслуживает особого рассмотрения.

Основные типы присадок

Противоизносные присадки. В качестве основных активных компонентов противоизносных присадок чаще всего предлагаются карбоновые кислоты и их производные (эферы и амиды). В условиях граничного трения они легко сорбируются на трущихся поверхностях с образованием прочной сервовитной пленки,

защищающей поверхности от изнашивания. В глубоко гидроочищенные реактивные топлива, например, добавляют присадку ДНК (дистиллированные нафтенновые кислоты), вырабатываемую в Азербайджане.

В дизельных топливах часто используют более дешевые и доступные кислоты талловых масел – побочного продукта целлюлозной промышленности. В общем случае талловые масла представлены кислотами двух типов: жирными и смоляными. Их состав зависит от природы перерабатываемой древесины. Жирные кислоты – это смесь нормальных насыщенных и преимущественно ненасыщенных кислот с углеродной цепью $C_{16}–C_{24}$ (олеиновая, линолевая, линоленовая и т. д.). Смоляные кислоты – это, главным образом, кислоты терпенового ряда: абиетиновая, неоабиетиновая, палюстровая, пимаровая. Кроме того, в сыром талловом масле содержатся вода, лигнин, нейтральные вещества. Дистилляцией отделяют балласт и смолы, получая смесь жирных и смоляных кислот – дистиллированные талловые масла. Более четкой дистилляцией жирные кислоты можно отделить от смоляных. В принципе, для производства присадок пригодны продукты обоих типов, но часто из-за лучшей растворимости и некоторых других соображений предпочтение отдается фракциям жирных кислот, хотя они вдвое дороже.

Было замечено, что при контактировании талловых масел с черными металлами образуется некоторое количество мыла, отлагающегося на поверхности металла, но не ухудшающего качество присадок. Тем не менее, принимаются соответствующие меры, например, подбирается подходящая тара (полипропиленовые контейнеры, бочки из нержавеющей стали).

Некоторые фирмы идут по пути создания присадок на основе эфиров и амидов жирных кислот [6]. Примером может быть присадка Infineum R-655, основой которой является моноолеат глицерина. Сообщается, что монозамещенные эфиры эффективнее исходной кислоты или ее полных эфиров [7].

На рис. 2 представлены составы активных компонентов противоизносных присадок, запатентованных в 2001–2010 гг. Кроме карбоновых кислот и их производных патентуют полиамины, хорошо сорбирующиеся на металлических поверхностях и достаточно устойчивые к механическому износу [8]. Среди прочих присадок этого назначения можно отметить довольно оригинальные варианты, например, в топливо предлагается вводить мицеллы Fe_3O_4 , обладающие свойствами твердой пластичной смазки, с окружающими их молекулами олеиновой кислоты, при их концентрации в топливе соответственно 0,00001 и 0,0001% мас. [9]. Предлагаются также азотсодержащие гетероциклические соединения [10], фуллерены. Сообщается [11], что введение 0,033 г фуллерена C_{60} в 1 л топлива ТС-1 повышает критическое давление до заедания трущейся пары

с 250 до 340 Н, а введение 0,285 г фуллеренов — с 250 до 350 Н.

Помимо активного вещества, обязательными компонентами противоизносных присадок являются растворитель и деэмульгатор. Благодаря растворителю достигаются заданные вязкость и низкотемпературные свойства, деэмульгатор обеспечивает совместимость топлива, содержащего присадку, с водой. Впрочем, совместимость с водой может быть обеспечена подбором соответствующего растворителя. В этом случае использование деэмульгатора не требуется [12].

Промоторы воспламенения.

Многолетняя практика производства и применения алкилнитратов в качестве промоторов воспламенения приводит к выводу, что по критерию удобства технологии/эффективности оптимальной присадкой этого назначения остается 2-этилгексилнитрат (ЭГН). Тем не менее, поиски новых присадок не прекращаются. В основном они сводятся к попыткам использования более дешевого сырья. Например, описано нитрование побочного продукта гидроформилирования пропилена (смеси алифатических спиртов с числом атомов C_{8+} и карбоновых кислот) [13]. Добавление 0,4% такой присадки в дизельное топливо повышает его цетановое число с 45 до 51 ед. [14]. Ранее [15] исследовалось нитрование фракции 166–190°C, содержащей 60–90% 2-этилгексанола и выделенной из кубовых остатков бутиловых спиртов, получаемых методом оксосинтеза.

По-прежнему некоторое внимание уделяется циклогексилнитрату (ЦГН), который является более эффективным, чем ЭГН в результате большей концентрации нитрогрупп, хотя синтез ЦГН технологически сложнее. Предлагаются варианты существенного повышения его эффективности. Сообщается [16]

о композиционных присадках Циклон-1 и Циклон-2, содержащих соответственно 50 и 33% ЦГН и второй компонент, который не раскрывают, хотя из других источников [17] можно предположить, что это фракция *n*-парафинов C_9 – C_{20} . По утверждению разработчиков, смесь присадок Циклон-1 и Циклон-2 в отношении от 4:1 до 1:4 проявляет синергизм, благодаря которому эффективность обеих присадок равна эффективности ЦГН. Поскольку второй компонент дешевле ЦГН, обеспечивается значительный экономический эффект.

Поскольку алкилнитраты характеризуются рядом недостатков, предлагаются варианты присадок, содержащих добавки, снижающие вредное побочное действие алкилнитратов. Например, запатентована композиция алкилнитратов с антикоррозионным агентом (имидазолин, тиазолидин и др.), взятом в количестве 5–25% на алкилнитрат [18]. Исследуются и другие соединения: пероксиды [19], соединения марганца (производные спиртов, кислот, эфиров, альдегидов и др.) [20], даже β -каротин [21].

Антидетонаторы. Многие страны, а вслед за ними и Россия, перестали вводить в автомобильные бензины не только тетраэтилсвинец (это не касается авиационных бензинов), но и вообще металлсодержащие антидетонаторы, прежде всего, соединения железа и марганца. Октановые числа бензиновых фракций недостаточны для получения бензинов с октановым числом 95 и выше. Так, октановое число (по ИМ) бензиновой фракции каталитического крекинга не превышает 94, риформата — 95 (содержание риформата в товарном бензине имеет тенденцию к уменьшению), алкилата — 95 (его доля в общем балансе слишком мала), изомеризата — 92. Антидетонационные свойства



повышают до требуемого уровня добавлением оксигенатов и ароматических аминов. Оксигенатам посвящено много работ, которые мы подробно не рассматриваем, поскольку оксигенаты следует относить не столько к присадкам, сколько к высокооктановым компонентам бензинов. Отметим лишь, что наиболее распространенный оксигенат — метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) под давлением аграрного лобби США утрачивает свои позиции в этой стране, уступая место этанолу. Следом за США отказываются от МТБЭ начинают и другие страны. В результате усиливается интерес к монометиланилину (ММА), который вырабатывается в России, Китае, Индии и Румынии. Эти страны вполне способны обеспечить мировой спрос на этот продукт, даже если он сильно вырастет.

У ММА много противников, основные доводы которых заключаются в том, что он токсичен, легко осмоляется, имеет плохие органолептические свойства. Однако при дефиците оксигенатов равнозначной альтернативы ММА нет. Кроме того, легко подсчитать, что использование ММА в 3–4 раза выгоднее, чем МТБЭ (табл. 1). В связи с этим предпринимаются попытки улучшить свойства ММА введением в него добавок или хотя бы определить допустимый диапазон его применения. Была исследована [22] антиокислительная эффективность бензинов при хранении с ММА и другими антидетонационными добавками. Установлено, что при добавлении N-метиланилина увеличивается индукционный период, но повышается смолообразование. Из-за вероятности осмоления максимальная концентрация ММА в бензине была ограничена до 1,3% мас. Предпринимаются попытки повысить эту концентрацию (и, следовательно, прирост октанового числа) подбором

Таблица 1

Показатели	ММА	МТБЭ
Максимальное содержание в бензине, кг/т	13	150
Цена, руб./кг	100	25,5
Стоимость добавки, руб./т бензина	1300	3825
Прирост октанового числа, ед.	2–6	4–6
Стоимость октано-тонны, руб.	230–650	650–925

эффективного антиоксиданта. Исследуются и другие свойства ММА. Методом рефрактометрии установлена его растворимость в воде при 20°C, равная 0,472% об. [23]. С бензином ММА смешивается в любых отношениях. Таким образом, коэффициент распределения N-метиланилина в воде и бензине пренебрежимо мал, т. е. при контактировании бензина, содержащего присадку АДА с водой, переход присадки из бензина в воду практически невозможен.

Другой недостаток ММА — токсичность (2-ой класс опасности по ГОСТ 12.1.007–76) устраняется использованием композиций ММА с оксигенатами, в которых концентрация ММА составляет обычно 10–30%. Такие композиции нетоксичны (4-ый класс опасности) и обеспечивают достаточные антидетонационные и экологические характеристики бензина [24].

В качестве антидетонаторов исследуются и другие азотсодержащие соединения, например, алкоксизамещенные анилины [25], нитрозосоединения, нитроны, окситриазины [26].

Несмотря на то, что соединения железа и марганца во многих странах считаются нежелательными добавками к бензинам, исследования в этом направлении продолжают. Во-первых, исследуются возможности их использования в минимальных количествах. Обнаружено, например, что ацетилферроцен при концентрации в бензине 7 млн⁻¹ повышает октановое число с 93,6 до 95,7 ед. [27]. Во-вторых, предлагаются новые продукты. Описан марганцевый антидетона-

тор на основе порфиринов нефти, предназначенный для газового бензина [28]. Исследована антидетонационная эффективность композиций, приготовленных на основе новых карбинольных, эфирных, моно-, ди- и полиалкилзамещенных производных ферроцена. По утверждению авторов, такие композиции при концентрации в бензине 0,5–32% в 1,5–2,1 раза эффективнее аналогов на основе чистого ферроцена.

Вслед за циклом исследований, предпринятых В. Ю. Мавриным (г. Казань) [29], вернулся интерес к соединениям щелочных металлов. Из этих работ наибольшее значение представляют синтезы и испытания изоалкилкарбоксилатов калия и лития в органических безводных растворителях [30], в частности, 2-этилгексоата лития [31] и изокаприлата лития [32].

Депрессорные и депрессорно-диспергирующие присадки. При необходимости в дизельные топлива вводят депрессорно-диспергирующие присадки, представляющие собой композиции депрессоров и диспергаторов парафинов. Первые обеспечивают прокачиваемость топлив при пониженных температурах, вторые — предотвращают их расслоение в процессе хранения при низкой температуре. Для мазутов диспергаторы парафинов не требуются, а для улучшения низкотемпературных свойств в них добавляют традиционные депрессорные присадки.

На рис. 3 представлено распределение патентов, выданных в мире в 2001–2010 гг., по составам депрессоров. Основные технические решения по составу и



производству депрессоров сохраняются уже в течение нескольких десятилетий. Собственно, речь идет о двух технологиях. Первая заключается в сополимеризации этилена с винилацетатом при высоком (до 150 МПа) давлении и температуре 100–150°C с получением ЭВА-сополимера. Вторая — в получении сополимера на основе олефинов и алкилметакрилатов. Этот процесс осуществляется в более мягких условиях, но не позволяет получить присадку, эффективно улучшающую все низкотемпературные характеристики топлив, включая предельную температуру фильтруемости. Поэтому предпочтение отдается ЭВА-сополимерам, хотя интерес к полиалкилметакрилатам время от времени усиливается.

Для повышения депрессорной эффективности сополимеры модифицируют, вводя в молекулу различные функциональные группы. Для этого в сополимеризацию вовлекают третий мономер, например, малеиновый ангидрид [33], акрилаты [34–36], олефины [37, 38]. Фактически, все зарубежные депрессоры для дизельных топлив представляют собой модифицированные ЭВА-сополимеры.

Следует также упомянуть попытки разработки депрессоров на основе полиолефинов, в основном сополимеров этилена и пропилена. Такие присадки проявляют достаточно высокую депрессорную эффективность,

но технология их получения не отработана. При непосредственной сополимеризации этилена и пропилена получается продукт с недопустимо широким молекулярно-массовым распределением (ММР). Поэтому на практике сополимер получают термодеструкцией товарных этиленпропиленовых каучуков. Например, термодеструкцией в вакууме этиленпропиленового сополимера (СКЭП) и этиленпропилен-этилендиенборборненового сополимера были получены соответствующие деструктаты [39]. Установлено, что их оптимальными параметрами с точки зрения депрессорной эффективности являются: молекулярная масса — 1688–2050 а.е.м., ММР — 1,2–1,5. При концентрации 0,05% депрессия температуры застывания дизельного топлива составляла 16–18°, предельной температуры фильтруемости — 15–18°. На последнюю характеристику следует обратить особое внимание, так как ранее было показано [40], что на нее влияют далеко не все полиолефины. Деструктаты эффективны только в том случае, если условия деструкции строго выдерживаются. В лабораторных условиях получают образцы с удовлетворительными характеристиками, воспроизвести которые в промышленных масштабах сложно.

Среди прочих присадок рассматриваемого типа следует упомянуть полиэфиры на базе пиромеллитового ангидрида, длинноцепочечного алкилового спирта и этиленгликоля или этилендиамины [41], продукты этерификации полиэтиленгликолем и высшим жирным спиртом сополимера метилакрилата и малеинового ангидрида [42].

Что касается диспергаторов парафинов, достаточно ясные представления об их технологии из имеющихся источников получить сложно. Основная идея за-

ключается в создании на поверхности зарождающихся кристаллов парафинов заряженного электрического слоя, приводящего к отталкиванию кристаллов друг от друга. С этой целью в топливо вводят соединения разной природы, обязательно содержащие активные функциональные группы. Анализ патентов показывает, что это могут быть амиды и имиды карбоновых кислот, четвертичные аммониевые соли. Предлагаются также различные полимеры, в том числе ЭВА-полимеры, модифицированные полярными группами. Патенты по модифицированным ЭВА-сополимерам составляют около 50% всех патентов по этим продуктам.

Моющие присадки к бензинам.

В настоящее время моющие присадки в бензины в обязательном порядке вводят только четыре страны: США, Индия, Китай и Казахстан. В других странах таких жестких требований нет, но чем выше технический уровень потребителей, тем чаще используются моющие присадки. В Европе, например, около 90% бензинов содержат моющие присадки. По данным полевых испытаний, организованных фирмой «BASF» на 12 автомобилях шести различных типов (пробег 64000 км), применение моющих присадок позволяло снизить эмиссию углеводородов — на 20%, оксида углерода — на 24%, оксидов азота — на 13%, диоксида углерода — на 2% [43].

В области практического применения моющих присадок интересно отметить, что по данным фирмы «BASF» должна соблюдаться некая оптимальная концентрация моющей присадки в бензине. При низкой концентрации масса отложений на клапане может быть даже выше, чем при использовании топлива без присадки. Передозировка также нежелательна, поскольку может привести к увеличению

осадкообразования и выбросу твердых частиц [44]. Приводятся зависимости количества отложений на клапанах от концентрации присадок в двух образцах бензина (рис. 4).

Моющие присадки являются обязательными компонентами многофункциональных композиций. Запатентован [45] ряд составов, содержащих N-метиланилин с моющими присадками различной природы, предлагается ряд смесей моющих присадок с ингибиторами коррозии [46], модификаторами трения [47], катализаторами горения [48].

Моющие или созданные на их основе многофункциональные присадки используются для создания так называемых брендовых топлив, обеспечивающих, по утверждению их разработчиков, ряд дополнительных потребительских свойств: улучшение экологических характеристик, продление ресурса двигателя и топливной аппаратуры, уменьшение затрат на техобслуживание, повышение комфортности вождения. Многие утверждения количественного выражения не имеют, но в маркетинговом плане работают. Во всяком случае, реализация топлив под собственными брендами компаний по некоторым сведениям увеличивает объем продаж на 15–30%.

Присадки, улучшающие горение, отличаются от антидетонато-

ров и промоторов воспламенения тем, что действуют на стадии горения топлив, устраняя механический и химический недожог. Прежде всего, такие присадки предназначены для котельных топлив, при горении которых возникают проблемы, связанные с неоднородностью состава топлив и термодинамической устойчивостью их отдельных компонентов [49]. Достаточно много присадок этого типа предлагается и для светлых топлив. Например, исследовано влияние добавления в дизельное топливо органических нитросоединений. При этом отмечалось снижение выбросов твердых частиц и оксидов азота, уменьшение расхода топлива, а также сглаживание вариаций давления в цилиндрах [50].

Необходимо отметить исследование [51], в котором были сняты индикаторные диаграммы двигателя, работающего на топливе без присадки и с катализатором горения (хелатными комплексами металлов переменной валентности). В присутствии присадки все характерные точки диаграммы смещались вправо и вниз. По мнению авторов это означает, что присадка замедляет экзотермические реакции углеводородов (крекинг, окисление) и, соответственно, тепловыделение. Максимальное давление в камере сгорания уменьшается, режим горения становится менее жестким.

Механизм замедления реакций был обоснован как «дробление молекулы горючего», что, на наш взгляд, несколько неправдоподобно. Тем не менее, наблюдаемое явление представляет существенный интерес, хотя и неясно, для любых ли катализаторов горения оно характерно. Не исключено, что мы имеем дело с новым типом присадок.

Большая часть катализаторов горения представляет собой производные металлов, обладающих каталитическим действием [52, 53], непосредственно металлы в виде стабилизированных коллоидных растворов [54], «наночастиц» оксида церия размером 300 мкм [55], хотя по размерам эти частицы вряд ли могут быть отнесены к наночастицам [56].

Поглотители сероводорода и летучих (C_1-C_2) меркаптанов. Летучие соединения серы постепенно выделяются из топлив в атмосферу, загрязняя рабочую зону и окружающую среду и создавая опасность для персонала. Поэтому в соответствии с российскими законами их наличие в топливах не допускается. Все серопоглотители, добавляемые в топливо, образуют с летучими соединениями серы прочные нелетучие соединения, фактически не удаляя активную серу, а маскируя ее наличие. Из присадок, имеющих практическое значение, необходимо упомянуть алкиламины и производные триазина. Однако комплексы сероводорода и меркаптанов с алкиламинами неустойчивы и при нагревании разлагаются на исходные соединения.

Более эффективны производные триазина, которые при взаимодействии с сероводородом образуют прочные легкорастворимые в углеводородах соединения путем замещения серой одного или двух атомов азота в триазиновом кольце с выделением соответствующего амина. Например,

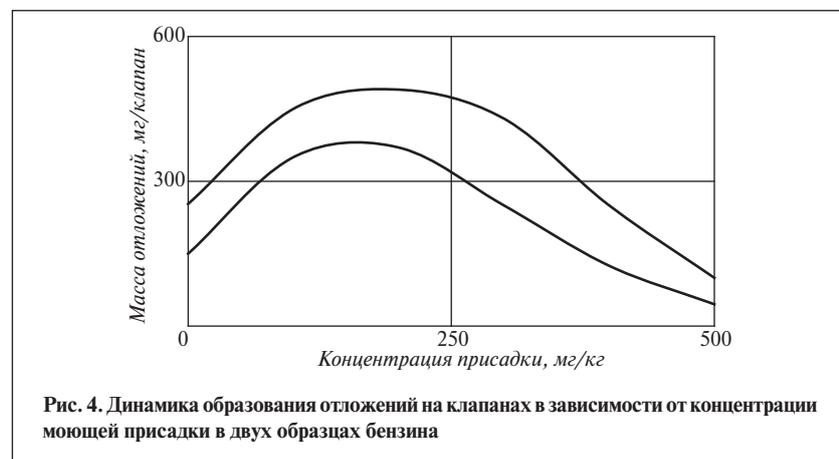


Рис. 4. Динамика образования отложений на клапанах в зависимости от концентрации моющей присадки в двух образцах бензина

симм-триалкилтриазин при взаимодействии с двумя молекулами сероводорода образует дисульфозамещенный продукт и две молекулы алкамина. Присадка может содержать каталитическую добавку, ускоряющую реакцию замещения [57]. На российский рынок присадки данного назначения активно продвигают зарубежные фирмы, но есть и отечественные разработки. Из них следует упомянуть присадки Дисульфон СНПХ-1200 (ОАО «НИИНефтепромхим», г. Казань), ПСВ 34-Б (ЗАО «ОЗ Нефтехим», г. Уфа), НТ-31 (ООО НПФ «Нефтяные технологии» [58]), «Каскад-ПСВ» (ООО «Пластнефтехим») [59].

Нейтрализующие присадки вводят в котельные топлива с целью нейтрализации серной и сернистой кислот, образующихся из оксидов серы и вызывающих коррозию поверхностей нагрева. В практическом отношении наиболее интересны карбонаты щелочноземельных металлов. Например, предлагают добавлять в мазут 1–4% осушенного и размолотого до степени дисперсности менее 90 мкм карбонатного шлама, образующегося при подготовке воды на ТЭЦ [60]. Экономический эффект от применения присадки складывается из снижения затрат на проведение ремонтных работ, связанных с коррозией поверхностей нагрева (основная статья экономии) и некоторой экономии затрат на топливо [61]. Иногда на основе солей щелочноземельных металлов готовят композиции, которые могут содержать окислитель (хромат металла) или поверхностно-активное вещество [62].

Противотурбулентные присадки изначально использовали при перекачке нефти, но сейчас с успехом применяют и при транспортировке по трубопроводам светлых топлив. Они не только улучшают гидравлические характеристики перекачиваемых

жидкостей [63], но и существенно уменьшают перемешивание разнородных нефтепродуктов при их последовательной перекачке по трубопроводу [64].

Упоминания также заслуживают некоторые работы в области новых антиоксидантов [65], антистатических [66], антисажевых [67] и антипенных присадок на основе олеофилизированных полисилоксанов [68].

Присадки к топливам в России

До 1990-х годов отечественная топливная промышленность полностью обеспечивала себя всеми необходимыми присадками. Затем на российский рынок вышли иностранные фирмы, практически целиком заполнившие эту нишу. Это было обусловлено тем, что появилась потребность в присадках, предложить которые отечественные разработчики и производители вовремя не смогли. К этим присадкам относятся депрессорно-диспергирующие,

противоизносные, промоторы воспламенения дизельных топлив, моющие присадки для бензинов, используемых в двигателях инжекторного типа.

Для иллюстрации приведем динамику допусков к применению присадок к топливам с 1985 г. по настоящее время (рис. 5). Под допуском к применению понимаем случай первого применения присадки в топливе, оформленный допуском топлива к производству и применению решениями Межведомственной комиссии по испытаниям топлив, масел, смазок и специальных жидкостей (МВК), либо тех органов, которые в соответствующий момент были компетентны принимать такие решения. В настоящее время в отсутствие МВК одним из таких документов, вероятно, может быть акт постановки топлива на производство по ГОСТ 15.201–2000. Не исключено, что мы придем к тому, что акт постановки на производство самой присадки станет

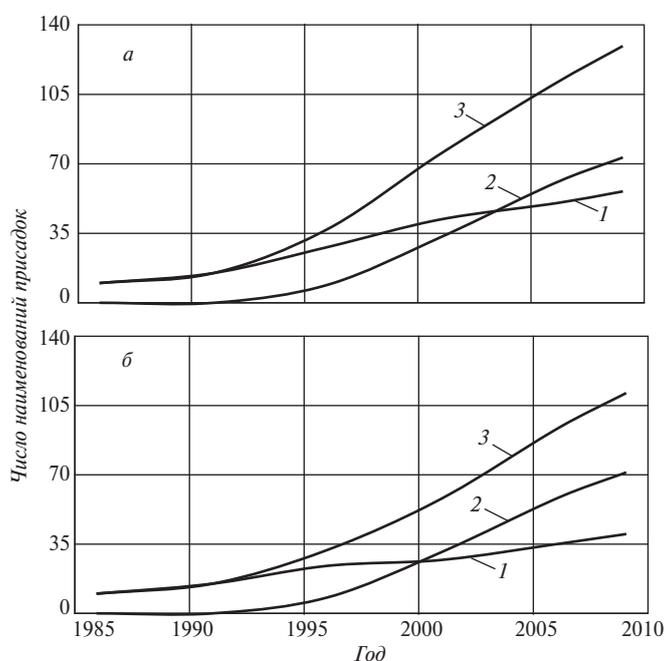


Рис. 5. Динамика допусков присадок (1 – отечественных, 2 – импортных, 3 – всего) к топливам в России: а – включая альтернативные антидетонаторы; б – без учета альтернативных антидетонаторов

достаточным основанием для ее использования в топливах разных производителей.

На рис. 5, а представлены все присадки, включая альтернативные антидетонаторы, характерные для России, но мало распространенные в промышленно развитых странах, предпочитающих решать задачи выработки высокооктановых бензинов технологическим путем. Если альтернативные антидетонаторы исключить, получится более удручающая картина (рис. 5, б).

Среди присадок, представленных на рис. 5, есть и те, которые в настоящее время не применяются. С некоторой степенью точности можно подсчитать, сколько присадок используется сейчас при производстве топлив в России (табл. 2).

Отметим, что отечественные присадки используются в редких случаях и в ограниченном объеме, сильно уступая импортным продуктам.

Особую активность зарубежные фирмы проявили в области наиболее актуальных присадок, необходимых для выработки топлив, качество которых отвечает требованиям к классам 3, 4 и 5 Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Зарубежные фирмы практически полностью заполнили российский рынок своей продукцией. При этом российские разработчики оказались перед сложной задачей импортозамещения. Преимущество перед зарубежными партнерами у них было мало, поскольку необходимым опытом они почти не располагали. Возникали проблемы, связанные с качеством присадок. Тем не менее, за несколько лет удалось найти и опробовать технические решения, на основе которых может быть сформирован

Таблица 2

Тип присадок	Число наименований	
	отечественных	импортных
Промоторы воспламенения	1	5
Антиоксиданты	2	1
Противоизносные	2	5
Депрессорные и депрессорно-диспергирующие	1	14
Моющие для бензинов и дизельных топлив	1	3
Итого	7	28

полноценный конкурентоспособный ассортимент присадок.

Несомненным успехом следует считать разработку противоизносных присадок для малосернистых дизельных топлив. ВНИИ НП совместно с Ангарским заводом катализаторов и органического синтеза организовали производство присадки Байкат, а ООО «Пластнефтехим» разработало и на своей производственной площадке в ОАО «ИвХимПром» организовало производство присадки Каскад-5. На эту присадку была выдана неисключительная лицензия Новокуйбышевскому заводу масел и присадок, который начал выбатывать ее под маркой Комплексал-Эко-Д.

В 2010 г. суммарный объем реализации отечественных присадок приблизился к 1 тыс. т. Финансовые потери, которые грозили зарубежным поставщикам вследствие перехода производителей топлив к использованию отечественных присадок, не могли не вызвать ответных мер с их стороны. Цены на импортные присадки резко снизились. Некоторые отечественные специалисты также высказывают сомнения в способности российских производителей выбатывать качественные противоизносные присадки [69]. Действительно, противоизносные присадки должны удовлетворять ряду жестких требований. Они должны быть совместимы с другими присадками, вводимыми в топливо: промоторами воспламенения, депрессорами, диспергаторами парафинов и др. Топлива с противоизносными присадками не должны образовывать эмульсий

при контактировании с водой и смазочными маслами. Наконец, при работе двигателей не должны образовываться отложения на деталях топливной аппаратуры и в камере сгорания. Все это обеспечивается тщательным подбором сырья и технологией.

Чтобы исключить сомнения в качестве присадок, ООО «Пластнефтехим» и Новокуйбышевский завод масел и присадок направили образцы присадок Каскад-5, Байкат и Комплексал-Эко-Д на лабораторные и моторные испытания в германскую независимую лабораторию APL. Эта лаборатория сертифицирована в соответствии с DIN EN ISJ 9011 на проведение испытаний минеральных смазочных масел и топлив и является активным участником DGMK (Германского общества нефтяных и угольных исследований и технологий). Результаты испытаний показали полное соответствие присадок Байкат, Комплексал-Эко Д и Каскад-5 жестким европейским требованиям [70].

Потребность отечественной промышленности в противоизносных присадках на ближайшую перспективу оценивается нами в 6–6,5 тыс. т/год, а при полном переходе на выработку топлив не ниже Евро-3 — в 15–20 тыс. т/год. Эта потребность полностью может быть удовлетворена с помощью сырьевых и технологических возможностей России.

Потребность в промоторах воспламенения пока сравнительно мала, поскольку объем выработки дизельных топлив с цетановым числом 51 невелик,

а для обеспечения получения топлив с цетановым числом 45 присадки не нужны. Цетановый фонд отечественных заводов составляет в среднем 48–50, причем на отдельных заводах получают дизельные фракции с цетановым числом 53. Однако для полного перехода к выработке топлив с цетановым числом, равным 51 и выше, присадки необходимы. Более того, в перспективе доля высокоцетановых фракций в топливном балансе снизится из-за вовлечения фракций вторичных процессов с более низкими цетановым числом. По нашему мнению, для расчетов может быть взята средняя концентрация (0,05%) присадки на основе нитрата. Она обеспечивает прирост цетанового числа на уровне 1–3 ед. Количество вырабатываемого дизельного топлива для обеспечения внутренней потребности страны и экспорта составляет 70 млн т/год. Исходя из этого, потребность в промоторах воспламенения оценивается в 35 тыс. т/год. На российских предприятиях организовано производство двух промоторов воспламенения: ЭГН и ЦГН. Последний в настоящее время не производится. ЭГН сейчас вырабатывается на Бийском олеумном заводе и в ФКП «Завод имени Я. М. Свердлова» (г. Дзержинск) под собственными товарными марками. Эти предприятия пока могут вырабатывать несколько тысяч т/год ЭГН, но имеют возможности расширения объема производства до необходимого.

Сложнее обстоит дело с депрессорно-диспергирующими присадками. Известно, что их эффективность зависит от группового углеводородного состава топлива и, особенно, от содержания в нем высокоплавких парафинов. Это приводит к тому, что в каждом случае требуется отдельная присадка, а фирма-поставщик должна иметь ассортимент, достаточ-

ный для подбора оптимального варианта. Суммарная потребность в депрессорно-диспергирующих присадках относительно невелика. Во-первых, объем выработки дизельных топлив зимних и арктических марок сравнительно мал. В 2010 г. он составил соответственно 8,1 и 0,7 млн т. Во-вторых, многие заводы имеют возможность вырабатывать зимние и арктические топлива без присадок. Таким образом, количество вырабатываемых зимних дизельных топлив с присадками составляет 3–4 млн т/год. При среднем содержании в них 0,03% депрессорно-диспергирующих присадок, потребность в этих присадках составит 1–1,2 тыс. т/год. Дополнительное количество присадок используют мелкие фирмы для неконтролируемого получения из летних топлив «зимних». Суммарную потребность в депрессорно-диспергирующих присадках можно оценить в 1,5–2 тыс. т/год.

Выше мы отметили, что одной марки депрессорно-диспергирующих присадок недостаточно. В ассортименте зарубежных компаний насчитывается 10–20 различных марок. Исходя из сравнительно небольших объемов выработки депрессоров и необходимости создания широкого ассортимента, а также довольно сложной технологии их получения, создавать собственное производство депрессоров для дизельных топлив на первый взгляд невыгодно. Но следует учесть, что депрессоры требуются также для мазутов и сырой нефти. При несложных

изменениях технологического режима они могут изготавливаться на одной установке вместе с депрессорами для дизельных топлив. В результате рентабельность производства заметно увеличится. Эти вопросы в комплексе окончательно не решены.

Ангарский завод катализаторов и органического синтеза освоил производство по технологии ВНИИ НП присадки ВЭС-410 Д, сравнимой по эффективности с зарубежными присадками. Но объем выработки этой присадки, определяемый производительностью установки, невелик.

Что касается диспергаторов парафинов, сейчас ведется разработка отечественных продуктов, которую предполагается завершить в 2011 г. В качестве примера в **табл. 3** приведены результаты хранения при низкой температуре дизельного топлива с Новокуйбышевского НПЗ, произведенного в 2007 г., содержащего 0,05% депрессора и 0,02% диспергатора парафинов — отечественного (ПНХ) и импортного [71]. Результаты свидетельствуют о том, что принципиальное техническое решение найдено. Однако требуется накопление достаточного количества статических данных, чтобы заявить, что диспергатор парафинов разработан.

Несколько слов необходимо сказать о моющих (многофункциональных) присадках. В России их введение в топлива не обязательно, но некоторые заводы используют их при выпуске брендовых топлив. Известны топлива Ultimate (ТНК-ВР), Ecco

Таблица 3

Диспергатор	Температура помутнения, °С			Предельная температура фильтруемости, °С		
	исходного топлива	верхнего слоя (20%)	нижнего слоя (20%)	исходного топлива	верхнего слоя (20%)	нижнего слоя (20%)
ПНХ	–6	–5	–8	–18	–20	–18
Импортный	–6	–5	–7	–17	–15	–15
Топливо без диспергатора	–6	–1	–8	–18	–8	–16

(ОАО «ЛУКОЙЛ») с импортными моющими присадками. В то же время, Московский НПЗ освоил производство автомобильных бензинов АИ-92 и АИ-95 с моющей присадкой Каскад-9, разработанной ООО «Пластнефтехим» [71]. В 2010 г. было выпущено 2 млн т таких бензинов.

Общим недостатком известных моющих присадок является то, что являясь эффективными при очистке впускных клапанов, они не препятствуют, а нередко даже увеличивают образование нагара в камере сгорания двигателя с прямым впрыском бензина. Поиски ведутся среди термостабильных органических ПАВ [72].

Предпринимаются также попытки составить композиции моющих присадок с катализаторами горения [48]. Не исключено, что эти разработки должны базироваться на неких новых принципах, которые пока еще не сформулированы. Первые испытания показывают, что аналогичные присадки оказываются эффективными и в дизелях. Например, введение в дизельное топливо присадки на основе полиизобутиленсукцинида позволило снизить нагарообразование в 2,5 раза при пробеге более 100 тыс. км [73].

В заключение следует коротко остановиться на присадках, разработка которых представляет собой

задачу ближайшего будущего. Это моющие присадки, эффективные в камере сгорания двигателей с прямым впрыском бензина. Скорее всего, они будут представлять собой моюще-антинагарные композиции. Не исключено, что они будут эффективны и в дизельных топливах. Уже давно требуются эффективные диспергирующие присадки, обеспечивающие смесевую стабильность остаточных топлив. Значимым направлением для исследований является разработка специального ассортимента присадок к топливам с биодобавками, разумеется, при условии практического интереса к таким топливам.

Based on analysis of literature and patent information, the situation pertaining to fuel additives in the period 2006–2010 is reviewed. The major trends in additive development are shown and the main types of additives are characterized. It is noted that imported additives predominate in Russia, but thanks to indigenous developments that occurred over this period, the process of import substitution has begun, which may rid the fuel industry of its dependence on foreign supplies in the future. The demand of the Russian oil refining industry for additives required to produce fuels that meet the current standards is analyzed. The indigenous additive developments are described.

Key words: additive, fuel, patenting of additives, wear-preventive additive, alkyl nitrate, depressant, disperser of paraffins, detergent additive.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А. М. — ХТТМ. — 1992. — № 5. — С. 34–40; 1998. — № 1. — С. 35–38; 2002. — № 6. — С. 43–50; 2007. — № 2. — С. 47–56.
2. Нефтегазовые технологии. — 2009. — № 7. — С. 67.
3. Материалы IV Научно-практической конференции «Новые топлива с присадками», Санкт-Петербург, 30 мая — 2 июня 2006. — СПб.: Академия прикладных исследований, 2006; Сб. трудов V Международной конференции «Новые топлива с присадками», Санкт-Петербург, 20–23 мая 2008. — СПб.: Академия прикладных исследований, 2008; Сб. трудов VI Международной научно-практической конференции «Новые горючие и смазочные вещества с присадками», Санкт-Петербург, 30 сентября — 2 октября 2010. — СПб.: Международная академия прикладных исследований, 2010.
4. Данилов А. М. — Доклад на совместном заседании ученого совета ВНИИ НП и комитета по смазочным материалам АНН РФ, 9 октября 2009. — М.: Спутник+, 2009. — 27 с.
5. Данилов А. М. Применение присадок в топливах. — СПб.: Химиздат, 2010. — 368 с.
6. Европатент 16401139; Европатент 1721955.
7. *Hu Jianho, Du Zexue, Li Changxiu, Min Enge.* — Fuel. — 2005. — V. 84. — N 12–13. — P. 1601–1606.
8. Пат. 6872230 (США).
9. Пат. 2276681 (РФ); Перекрёстов А. П., Брайко А. А. — Вестник Астраханского государственного технического университета, 2008. — № 2. — С. 218–221.
10. Заявка 102004038113 (ФРГ).
11. *Ефименко О. В., Иванов С. В., Полунін Е. В.* — Матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології». — Киев, 20–24 вересня 2010. — С. 139–142.
12. Пат. 2401861 (РФ).
13. *Шайхутдинов Р. Р., Рахимов М. Н., Баулин О. А. и др.* — В кн.: Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка–2008», Уфа, 21 мая 2008. — Уфа: ИПНХП АН РБ, 2008. — С. 188–189.
14. *Минибаева Л. К., Усманов Р. Р., Рахимов М. Н. и др.* — В кн.: Материалы V Международной научно-технической конференции «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем», Москва, 11 декабря 2009. — М.: Техника, 2009. — С. 121–122.
15. Пат. 2235118 (РФ).
16. *Новацкий Г. Н., Водолажский С. В., Соколов Б. Г.* — Мир нефтепродуктов. — 2006. — № 6. — С. 9–12.
17. Пат. 2309975 (РФ).
18. Пат. 2355732 (РФ).
19. *Лыткин А. С., Бегак О. Ю.* — Автомобильная промышленность. — 2008. — № 8. — С. 30.
20. Пат. 7332001 (США).
21. Заявка РФ 2002130569/04 (приоритет США).

22. *Серета А. В.* — В кн.: Материалы I Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології», Київ, 15–19 травня 2006. — С. 73–74.
23. *Аксёнов В. И., Емельянов В. Е., Понадий О. М.* — Мир нефтепродуктов. — 2007. — № 5. — С. 37.
24. *Емельянов В. Е.* — Топливный рынок. — 2010. — № 12. — С. 22–24.
25. Пат. 2305128 (РФ); Пат. 2305125 (РФ); Пат. 2314286 (РФ); Пат. 2309943 (РФ).
26. *Лазарев М. А., Зарубина А. В., Гришин Д. Ф.* В кн.: Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка–2009», Уфа, 27 мая 2009. — Уфа: НПНХП РБ, 2009. — С. 136–137.
27. *Badulescu R., Bumbos D., Cristea S., et al.* — In: Colloque franco-roumain de chimie appliquee (COFRoCA), Clermont-Ferrand, 28 juin — 2 juillet 2006. — Basau: Alma Mater, 2004. — P. 178–179.
28. *Мираламов Г. Ф.* — Нефтегазовые технологии. — 2006. — № 10. — С. 124–126.
29. *Маеврин В. Ю., Краснощёков В. А., Коваленко А. П. и др.* — ХТТМ. — 2001. — № 6. — С. 27–28; *Коваленко А. П., Маеврин В. Ю., Евгеньева И. И. и др.* — Там же. — 2003. — № 5. — С. 46; *Маеврин В. Ю., Донская Н. А., Климентова Г. Ю. и др.* — Мир нефтепродуктов. — 2006. — № 4. — С. 10–13.
30. *Григорьева М. С.* — В кн.: 6 Республиканская школа студентов и аспирантов «Жизнь в XXI веке». Материалы конкурса «На лучшую студенческую работу». — Казань: КГТУ, 2006. — С. 97–99.
31. *Wang Lu-lu, Wang Ji-lin, Qi Bang-fend.* — Acta Petrol. Sin. Petrol Process Sec. — 2009. — V. 25. — N 2. — P. 202–206.
32. *Wang J., Wang L., Qui S.* — Petrol Process and Petrochem. — 2009. — V. 40. — N 8. — С. 59–6.
33. *Zh. Hongxi, X. Chengxi, Ch. Zhaohwi.* — Ibid. — 2004. — V. 35. — N 9. — P. 61–65.
34. *Jiang Cui-Yu, Xu Ming, Shang Hong-Yam et al.* — Chin. J. Appl. Chem. — 2006. — V. 23. — N 12. — P. 1391–1395.
35. *Lu Qing-jie, Wu Yue, Liu Bin, et al.* — Appl. Chem. Ind. — 2008. — V. 37. — N 2. — P. 195–197, 210.
36. Заявка ФРГ 10324101.
37. Пат. 10356595 (Германия).
38. Пат. 7067599 (США).
39. *Ганиева Т. Ф., Кемалов А. Ф., Хазимуратов Р. Х. и др.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2006. — № 8. — С. 26–27.
40. *Данилов А. М., Митусова Т. Н., Пережигина И. Я. и др.* — Там же. — 1993. — № 12. — С. 21–23.
41. *An Xiu-lin, Lin Shu-feng, Li Qing-zhong.* — J. Nat. Sci. Heilongjiang Univ. — 2005. — V. 22. — N 4. — P. 44–47.
42. *Zhang Chun-lan.* — Contem. Chem. Ind. — 2009. — V. 38. — N 2. — P. 190–193, 196.
43. *Городецкий М. Л.* — В кн.: Научно-практическая выставка-конференция «Современные нефтепродукты. Качество. Технологии», Ангарск, 7–10 декабря 2006. — Ангарск: ОАО «АНХК», 2006. — С. 13–21.
44. *Гуровский Ф. В.* — В кн.: Сб. трудов V Международной научно-практической конференции «Новые топлива с присадками», Санкт-Петербург, 20–23 мая 2008. — СПб.: АПРИС, 2008. — С. 23–27.
45. Пат. 2374303 (РФ); Пат. 2374304 (РФ); Пат. 2264434 (РФ).
46. Пат. 2355735 (РФ); Пат. 2355735 (РФ); Пат. 2355734 (РФ).
47. *Гребенников М.* — Нефтегазовая вертикаль: переработка, химия, маркетинг. — 2008. — № 11. — С. 78–80.
48. *Скобелев В. Н.* — В кн.: Сб. трудов V Международной научно-практической конференции «Новые топлива с присадками», Санкт-Петербург, 20–23 мая 2008. — СПб.: АПРИС, 2008. — С. 65–82.
49. *Zeng Xian you, Huang hong, Huang Chou et al.* — J. Wuhan Univ. Technol. — 2005. — V. 27. — N 2. — P. 32–34.
50. *Suzuki K., Yuge K., Uchikawa K. et al.* — J. Jap. Petr. Inst. — 2005. — V. 48. — N 4. — P. 229–236.
51. *Скобелев В. Н., Куликов А. В., Яблоков В. М. и др.* — В кн.: Сб. трудов VI Международной научно-практической конференции «Новые горючие и смазочные материалы с присадками», 28 сентября — 1 октября 2010. — С. 97–102.
52. Пат. 2270231 (РФ).
53. Пат. 7063729 (США); Пат. 7332001 (США).
54. Европат. 1612256.
55. Пат. 7419516 (США); Пат. 2366690 (РФ).
56. Пат. 2320708 (РФ).
57. *Sharpe R., O'Brien T.* — В кн.: Сб. трудов VI Международная научно-практической конференции «Новые горючие и смазочные материалы с присадками», 28 сентября — 1 октября 2010. — С. 58–74.
58. *Сахабудинов Р. З., Шаталов А. Н., Гарифуллин Р. М. и др.* — Нефтяное хозяйство. — 2009. — № 7. — С. 66–69.
59. *Андрюхова Н. П., Ермолаев М. В., Ковалёв В. А. и др.* — В кн.: Сб. трудов VI Международной научно-практической конференции «Новые горючие и смазочные материалы с присадками», 28 сентября — 1 октября 2010. — С. 84.
60. *Зверева Э. Р., Ганина Л. В., Андрюшина И. А.* — Теплоэнергетика. — 2010. — № 6. — С. 69–71.
61. *Зверева Э. Р.* — В кн.: Сб. трудов VI Международной научно-практической конференции «Новые горючие и смазочные материалы с присадками», 28 сентября — 1 октября 2010. — С. 111–115.
62. Пат. 2318012 (РФ).
63. *Ахмадуллин К. Р., Хажиев Р. Х., Метчин В. К. и др.* — В кн.: Тезисы докл. Научно-практической конференции «Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа», Уфа, 24 мая 2006. — Уфа: Транстэк, 2006. — С. 126–127.
64. *Голунов Н. Н.* Канд. дисс. — М., 2006.
65. Пат. 2372382 (РФ); *Алиев Н. А., Меликов А. Х., Эйвазова И. М. и др.* — Журнал химических проблем. — 2006. — № 3. — С. 555–557; *Хамидов Б. Н., Сайдахмедов Ш. М., Сайдахмедов И. М. и др.* — Узбекский химический журнал. — 2007. — № 2. — С. 55–59; *Мовсумзаде М. М., Алиева Ф. А., Эйвазова И. М. и др.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2010. — № 3. — С. 19–20, 50.
66. Пат. 2263707 (РФ); *Абдуллаева Н. Р., Исмаилов Т. А., Магеррамов Р. С. и др.* — Мир нефтепродуктов. — 2010. — № 8. — С. 22–25.
67. Пат. 7306634 (США).
68. Заявка ФРГ 1002005006962.
69. *Митусова Т. Н., Калинина М. В., Сафонова Е. Е.* — Мир нефтепродуктов. — 2010. — № 4–5. — С. 51–53.
70. *Резниченко И. Д., Волчатов Л. Г., Боцаров А. П. и др.* — В кн.: Сб. трудов VI Международной научно-практической конференции «Новые горючие и смазочные материалы с присадками», 28 сентября — 1 октября 2010. — С. 79–80.
71. *Андрюхова Н. П., Ермолаев М. В., Ковалёв В. А. и др.* — Мир нефтепродуктов. — 2010. — № 1. — С. 16–18.
72. Пат. 7226489 (США).
73. Европат. 1705234.

СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В 2011 ГОДУ

■ АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

✦ *Бабаиш С. Е., Амеличкина Г. Е., Мухина Т. Н.* Характеристика и результаты эксплуатации печных блоков пиролиза этиленовых производств России и стран СНГ. №4, с. 3.

Технология альтернативных топлив

✦ *Дзулли Туу, Сяоху Фан, Хонхой Дзоу.* Производство биодизеля из непищевого сырья. №2, с. 17.

✦ *Иванов Б. Н., Шайхутдинов Р. Р., Билалов М. И.* Влияние углеводородов различных групп на фазовую устойчивость этанолсодержащих топлив. №4, с. 8.

✦ *Панкин К. Е., Иванова Ю. В., Кузьмина Р. И., Штыков С. Н.* Сравнение биотоплив с нефтяными топливами по физико-химическим характеристикам. №1, с. 8.

✦ *Панкин К. Е., Иванова Ю. В., Кузьмина Р. И., Штыков С. Н.* Сравнение жидких биотоплив с нефтяными топливами по эксплуатационным характеристикам. №2, с. 23.

✦ *Панкин К. Е., Иванова Ю. В., Кузьмина Р. И., Штыков С. Н.* Сравнение жидких биотоплив с нефтяными топливами по экологическим характеристикам. №3, с. 3.

✦ *Сайдахмедов А. И., Карпов С. А., Капустин В. М.* Исследование влияния добавок хлопкового масла и продуктов его этерификации на характеристики дизельного топлива. №5, с. 3.

Аппаратурное оформление процессов

✦ *Вей Фан, Сю Хао, Юанюан Сю, Ёнван Ли.* Моделирование замены катализатора синтеза Фишера—Тропша в барботажном суспензионном реакторе колонного типа. №2, с. 26.

Новые технологии и процессы

✦ *Шпербер Е. Р., Боковикова Т. Н., Шпербер Д. Р.* Получение органического удобрения из нефтегрунта. №5, с. 7.

Рациональное использование сырья

✦ *Исмагилов Ф. Р., Коханчиков Л. А., Богатырев Т. С., Денильханов М. И.* Утилизация сернистого попутного газа. №1, с. 3.

■ АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

✦ *Данилов А. М.* Разработка и применение присадок к топливам в 2006–2010 гг. №6, с. 41.

✦ *Шпербер Е. Р., Боковикова Т. Н., Шпербер Д. Р.* Источники образования нефтешламов и методы их утилизации. №2, с. 53.

✦ *Шпербер Е. Р., Боковикова Т. Н., Шпербер Д. Р.* Методы переработки нефтеотходов. №3, с. 51.

■ АППАРАТУРА

✦ *Вишневецкий А. В., Вихман А. Г., Николаев С. И., Вахромов Н. Н., Богданов А. Ю., Васильев Г. Г., Железнов М. В., Шаховский В. О., Бычков Д. Ю., Круглов С. С.* Опыт эксплуатации дискового кристаллизатора. №5, с. 13.

✦ *Соляр Б. З., Глазов Л. Ш., Климцева Е. А., Годжаев Н. Г., Бабынин А. А., Калимуллин А. К.* Разработка технических решений по повышению производительности и эффективности работы установки каталитического крекинга в ОАО «ТАИФ-НК». №6, с. 7.

■ ИНСТИТУТУ НЕФТЕХИМПЕРЕРАБОТКИ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН – 55 ЛЕТ

✦ *Везиров Р. Р.* Реконструкция блока разделения продуктов висбрекинга. №2, с. 7.

✦ *Глазунов В. И., Магид А. Б., Ахмадиева Э. Р.* Опыт освоения программы «Эколог-Шум». №2, с. 14.

✦ *Мухамедзянова А. А., Хайбуллин А. А., Теляшев Э. Г., Гимаев Р. Н.* Получение нефтяного пека из остатков переработки нефти. №2, с. 10.

✦ *Хайрудинов И. Р., Панченко О. Ю., Быстров А. И., Султанов Ф. М.* Определение экспресс-методами выхода товарной продукции при переработке газовых конденсатов Казахстана. №2, с. 3.

■ ИССЛЕДОВАНИЯ

✦ *Алиева Ф. Х.* Влияние на динамическую вязкость эфиров гексенйлантарной кислоты — основ синтетических масел их химической структуры. №3, с. 34.

✦ *Аль-Джуаид Салих С.* Ингибирование коррозии углеродистой стали 1018 в кислой среде с помощью этоксилированных жирных спиртов. №1, с. 44.

✦ *Аль-Новайзер Ф. М., Абдалла М., Эль-Моссалями Е. Х.* Использование N,N-ди(полиоксиэтилен)-4-додecilанилина в качестве ингибитора коррозии стали в растворах соляной кислоты. №6, с. 29.

✦ *Аль-Новайзер Ф. М., Абдалла М., Эль-Моссалями Е. Х.* Масло розмарина как ингибитор коррозии углеродистой стали в 0,5 М растворе серной кислоты. №1, с. 49.

✦ *Аль-Оваис А., Эль-Моссалями Е. Х., Шах М. А., Арафа Х. М.* Получение наноигол гидроксида магния. №2, с. 47.

✦ *Аль-Хазми Ф. С., Аль-Гамди А. А., Фаудах А. С., Эль-Моссалями Е. Х., Аль-Новайзер Ф. М.* Новый метод получения комплексов наночастиц диоксида титана, сульфида кадмия и диоксида кремния с соединениями 2,2-бипиридина. №2, с. 42.

- ★ **Амануллаева Г. И., Азизов А. Г., Алиева Р. В., Аскерова А. С.** Продукты этерификации, полученные в присутствии новых полимерных катализаторов сульфокатионитного типа. №6, с. 20.
- ★ **Бабаев А. И., Таиров А. З., Мамедов З. А., Гусейнова А. М., Ахмедов А. Г.** Разработка математической модели и оптимизация процесса получения белых масел. №1, с. 32.
- ★ **Ветрова Т. К., Морозов В. А., Дорогощинская В. А., Романова О. В., Тонконозов Б. П.** Эффективность различных типов поглотителей сероводорода в мазуте. №6, с. 25.
- ★ **Гайле А. А., Ерженков А. С., Колдобская Л. Л., Соловых И. А.** Фазовое равновесие жидкость — жидкость в системах насыщенные углеводороды — арены C₆—C₈ — смешанный экстрагент. №2, с. 35.
- ★ **Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л., Колесов В. В.** Получение компонента дизельного топлива многоступенчатой экстракционной очисткой легкого газойля замедленного коксования. №5, с. 39.
- ★ **Герасимова Н. Н., Коваленко Е. Ю., Мин Р. С., Сагаченко Т. А., Сергун В. П.** Распределение и состав гетероатомных соединений в тяжелых нефтях Усинского месторождения, добываемых с применением паротепловой обработки и композиций различного действия. №5, с. 17.
- ★ **Гуйцзян Ван, Цзянь Оуан, Сяолин Ии.** Исследование эффективности сополимера при полимерном заводнении нефтяного месторождения Дакуинг. №4, с. 14.
- ★ **Зейналов Р. И., Кербалиев Р. А., Сеидов Н. М.** Использование принципа управления по быстродействию для оптимизации процесса синтеза катализатора олигомеризации и полимеризации олефинов. №4, с. 40.
- ★ **Кашаев Р. С., Фасхиев Н. Р.** Определение дисперсности водных эмульсий углеводородов методом ядерной магнитной резонансной релаксометрии. №5, с. 24.
- ★ **Келбалиев Г. И., Сафаров Ф. Ф.** Исследование утончения межфазной пленки в процессах разделения нефтяных эмульсий. №4, с. 18.
- ★ **Колесников С. И., Любименко В. А., Кильянов М. Ю., Колесников И. М., Винокуров В. А., Иванов Е. В.** Взаимосвязь четкости ректификации и распределения бензола в бензиновых фракциях. №3, с. 27.
- ★ **Л. Ши, С. С. Гао, В. Сюн.** Физическое моделирование механизма работы обводненных подземных хранилищ газа. №6, с. 11.
- ★ **Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В.** Улучшение структурно-реологических свойств высокопарафинистой нефти с помощью химических реагентов и вибрационной обработки. №5, с. 21.
- ★ **Мустафаев А. М., Гусейнова Г. А., Алиева Н. М., Абдуллаев Я. Г., Мамедова П. Ш., Кулиева Д. М.** Антимикробные свойства модифицированных акрилонитрилом олигомеров пропилена. №2, с. 39.
- ★ **Наумова Т. И., Тыщенко В. А., Суrowsкая Г. В., Григорьев В. В.** Гигроскопичность масел на поли- α -олефиновой основе. №4, с. 24.
- ★ **Овчарова А. С., Колесников И. М., Колесников С. И.** Расчетные методы регулирования качества товарных нефтепродуктов. №5, с. 35.
- ★ **Поконова Ю. В.** Математическая зависимость сорбционной способности адсорбентов с добавками асфальтитов от их природы и структуры. №3, с. 37.
- ★ **Поконова Ю. В.** Радиационно-стойкие клеевые материалы с использованием смолисто-асфальтеновых веществ. №4, с. 36.
- ★ **Поконова Ю. В.** Получение асфальтолов из нефтяных остатков. №6, с. 27.
- ★ **Самедова Ф. И., Абдуллаева Ю. А., Алекперова Н. Г., Вихляева Н. М.** Нефть глубоководного месторождения Гюнешли. №3, с. 18.
- ★ **Сю Ге, Ян Ци-хе, Мао Хуи-хуи, Юн Чжи.** Использование черного щелочного раствора для эмульгирования тяжелого сырья каталитического крекинга. №4, с. 27.
- ★ **Уррехола С., Санчез А., Кансела А., Макейрас Р., Дел Вал В.** Исследование термодинамических факторов равновесных реакций паровой конверсии природного газа. №5, с. 31.
- ★ **Фушен Чжан, Цзинь Оуян, Ювэй Хе, Дэвэй Ван, Синьфан Фэн.** Исследование стабильности эмульсии, добываемой с помощью мицеллярно-полимерно-щелочного заводнения. №6, с. 16.
- ★ **Цан Фушен, Оун Янь, Линь Хон, Фен Шиньфан, Цан Хуэбинь.** Ингибирование отложений высокомолекулярных парафинов в нефтяных скважинах. №1, с. 40.
- ★ **Цанактсидис Ц. Г.** Регулирование физико-химических характеристик дизельного топлива введением биоорганических соединений. №3, с. 32.
- ★ **Цыганков Д. В., Мирошников А. М., Гришаева А. М.** Определение взаимной растворимости в тройной системе прямогонный бензин—оксид пропилен—вода. №1, с. 23.
- ★ **Шахтактинский Т. Н., Ярмамедов Т. Т., Эфенди А. Д., Манафов М. Р., Меликова И. Г., Зайцева З. А.** Новые гетерогенные катализаторы демеркаптанизации нефти и нефтепродуктов. №3, с. 22.
- ★ **Ширкунов А. С., Рябов В. Г., Кудинов А. В., Нечаев А. Н., Дегтянников А. С.** Взаимосвязь адгезионных свойств нефтяных дорожных битумов и содержания в них высокоплавких парафинов. №1, с. 36.
- ★ **Шишкова И. К., Стратиев Д. С., Станулов К. Г.** Влияние на состав бензина азотсодержащих соединений в сырье каталитического крекинга. №1, с. 26.
- ★ **Шпербер Е. Р., Боковикова Т. Н., Шпербер Д. Р., Половых Д. И.** Использование донных отложений мазутных резервуаров в производстве рельсовой смазки. №4, с. 32.
- ★ **Эль-Моссалами Е. Х., Басахель С. Н., Обаид А. И.** Эффективность нанесения на поверхность каталитической системы NiO/Al₂O₃ оксида цинка. №1, с. 19.
- ★ **Эль-Моссалами Е. Х., Махмуд Валид Е., Аль-Оваис А., Арафа Х. М.** Получение и исследование влияния наноча-

стиц пентаоксида ванадия на диэлектрическую релаксацию и проводимость переменного тока поливинилового спирта. №3, с. 41.

■ КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

✦ *Серковская Г. С.* Содержание бенз- α -пирена в образцах товарных нефтей. №3, с. 56.

■ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

✦ *Леонтьева С. А., Алаторцев Е. И., Яновский С. М., Устюгов В. С., Алмаметов А. И.* Хроматографический метод определения оксигенатов в товарных бензинах. №5, с. 50.

✦ *Пепеляев С. Н., Тархов Л. Г., Пепеляев А. С., Рябов В. Г.* Определение оптимальной концентрации депрессорных и диспергирующих присадок в дизельных топливах. №5, с. 54.

■ ОХРАНА ТРУДА

✦ *Серковская Г. С.* О канцерогенности современных древесных дегтей. №4, с. 55.

■ ТЕХНОЛОГИЯ

✦ *Бабаш С. Е., Гуськов П. О., Виц В. В., Гурин А. П., Вилесов В. К.* Технология совместного пиролиза сжиженных углеводородных газов и рециклового этана в отдельных эмеевиках печи. №5, с. 11.

✦ *Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л., Колесов В. В.* Получение компонента дизельного топлива экстракционной очисткой легкого газойля замедленного коксования. №3, с. 7.

✦ *Гусейнова А. Дж., Исмаилова Х. Ю., Касумзаде Э. А.* Достижения в развитии процесса каталитического крекинга в Азербайджане. №1, с. 13.

✦ *Нигматуллин В. Р., Теляшев Э. Г., Нигматуллин И. Р., Довгополь Е. Е., Нигматуллин Р. Г.* Получение трансформаторного масла с улучшенными электрическими характеристиками. №1, с. 11.

✦ *Рябов В. Г., Ширкунов А. С.* Компаундирование окисленных и неокисленных продуктов переработки нефти

— перспективный способ улучшения характеристик дорожных битумов. №3, с. 11.

✦ *Шпербер Е. Р., Боковикова Т. Н., Шпербер Д. Р.* Применение донных отложений нефтяных резервуаров в производстве кровельного материала. №6, с. 3.

■ ХИММОТОЛОГИЯ

✦ *Амирасланова М. Н., Абдуллаев Я. Г., Гусейнова Г. А., Алиева Н. М., Рустамов Р. А., Мустафаев А. М.* Влияние азотсодержащих фенольных олигомеров на вязкостно-температурные характеристики базового моторного масла. №5, с. 47.

✦ *Бергельсон М. Б., Татур И. Р., Тонконогов Б. П.* Трибологические свойства экстрактов селективной очистки масляных дистиллятов. №1, с. 16.

✦ *Загидуллин Р. Н., Идрисова В. А., Дмитриева Т. Г., Гильмутдинов А. Т.* Пакет присадок к альтернативным автомобильным топливам. №3, с. 15.

✦ *Наумова Т. И., Тыщенко В. А., Суровская Г. В., Григорьев В. В.* Стабильность поли- α -олефиновых масел и способы ее повышения. №5, с. 44.

■ ЭКОЛОГИЯ

✦ *Бузаева М. В., Письменко В. Т., Климов Е. С.* Утилизация смазочно-охлаждающих жидкостей с использованием модифицированного диатомита. №1, с. 54.

✦ *Ветрова Т. К., Морозов В. А., Дорогощинская В. А., Сысоева О. В., Тонконогов Б. П.* Улучшение экологических свойств товарного мазута. №2, с. 51.

✦ *Кахраманлы Ю. Н., Гаджиева Р. Ш.* Сорбционные характеристики сорбентов на основе пенополивинилхлорида. №6, с. 36.

✦ *Цзин Голинъ, Луань Минмин, Чень Тинтин.* Перспективы развития процессов переработки нефтешламов. №4, с. 44.

✦ *Цу Чжихуи, Чжао Ёншэн, Чжоу Жуи, Дун Цзунь, Цзяо Лина, Ван Бин, Цзян Хуичжун, Чжен Вэй.* Влияние гранулометрического состава породы и содержания в ней воды на естественную деградацию дизельного топлива в зоне верхних грунтовых вод. №3, с. 46.

АВТОРЫ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2010 ГОДУ

А

Абдалла М. №1, с. 49; №6, с. 29.
Абдуллаева Ю. А. №3, с. 18.
Абдуллаев Я. Г. №2, с. 39; №5, с. 47.
Азизов А. Г. №6, с. 20.
Алаторцев Е. И. №5, с. 50.
Алекперова Н. Г. №3, с. 18.
Алиева Н. М. №2, с. 39; №5, с. 47.
Алиева Р. В. №6, с. 20.
Алиева Ф. Х. №3, с. 34.
Алмаматов А. И. №5, с. 50.
Аль-Гамди А. А. №2, с. 42.
Аль-Джуaid Салих С. №1, с. 44.
Аль-Новайзер Ф. М. №1, с. 49; №2, с. 42; №6, с. 29.
Аль-Оваис А. №2, с. 47; №3, с. 41.
Аль-Хазми Ф. С. №2, с. 42.
Амануллаева Г. И. №6, с. 20.
Амеличкина Г. Е. №4, с. 3.
Амирасланова М. Н. №5, с. 47.
Арафа Х. М. №2, с. 47; №3, с. 41.
Аскерова А. С. №6, с. 20.
Ахмадиева Э. Р. №2, с. 14.
Ахмедов А. Г. №1, с. 32.

Б

Бабаев А. И. №1, с. 32.
Бабаш С. Е. №4, с. 3; №5, с. 11.
Бабынин А. А. №6, с. 7.
Басахель С. Н. №1, с. 19.
Бергельсон М. Б. №1, с. 16.
Билалов М. И. №4, с. 8.
Богатырев Т. С. №1, с. 3.
Богданов А. Ю. №5, с. 13.
Боковикова Т. Н. №2, с. 53; №3, с. 51; №4, с. 32; №5, с. 7; №6, с. 3.
Бузаева М. В. №1, с. 54.
Быстров А. И. №2, с. 3.
Бычков Д. Ю. №5, с. 13

В

Ван Бин. №3, с. 46.
Васильев Г. Г. №5, с. 13
Вахромов Н. Н. №5, с. 13
Везиров Р. Р. №2, с. 7.
Вей Фан. №2, с. 26.
Ветрова Т. К. №2, с. 51; №6, с. 25.
Вилесов В. К. №5, с. 11.
Винокуров В. А. №3, с. 27.
Винц В. В. №5, с. 11.

Вихляева Н. М. №3, с. 18.
Вихман А. Г. №5, с. 13
Вишневский А. В. №5, с. 13.

Г

Гаджиева Р. Ш. №6, с. 36.
Гайле А. А. №2, с. 35; №3, с. 7; №5, с. 39.
Герасимова Н. Н. №5, с. 17.
Гильмутдинов А. Т. №3, с. 15.
Гимаев Р. Н. №2, с. 10.
Глазов Л. Ш. №6, с. 7.
Глазунов В. И. №2, с. 14.
Годжаев Н. Г. №6, с. 7.
Григорьев В. В. №4, с. 24; №5, с. 44.
Гришаева А. М. №1, с. 23.
Гуйцзян Ван. №4, с. 14.
Гурин А. П. №5, с. 11.
Гусейнова А. Дж. №1, с. 13.
Гусейнова А. М. №1, с. 32.
Гусейнова Г. А. №2, с. 39; №5, с. 47.
Гуськов П. О. №5, с. 11.

Д

Данилов А. М. №6, с. 41.
Дегтянников А. С. №1, с. 36.
Дел Вал В. №5, с. 31.
Денильханов М. И. №1, с. 3.
Дзунли Тиу. №2, с. 17.
Дмитриева Т. Г. №3, с. 15.
Довгопольный Е. Е. №1, с. 11.
Дорогочинская В. А. №2, с. 51; №6, с. 25.
Дун Цзунь. №3, с. 46.
Дэвэй Ван. №6, с. 16.

Е, Ё

Ёнван Ли. №2, с. 26.
Ерженков А. С. №2, с. 35.

Ж, З

Железнов М. В. №5, с. 13
Загидуллин Р. Н. №3, с. 15.
Зайцева З. А. №3, с. 22.
Зейналов Р. И. №4, с. 40.

И

Иванова Ю. В. №1, с. 8; №2, с. 23; №3, с. 3.
Иванов Б. Н. №4, с. 8.
Иванов Е. В. №3, с. 27.
Идрисова В. А. №3, с. 15.
Исмагилов Ф. Р. №1, с. 3.

Исмаилова Х. Ю. №1, с. 13.

К

Калимуллин А. К. №6, с. 7.
Кансела А. №5, с. 31.
Капустин В. М. №5, с. 3.
Карпов С. А. №5, с. 3.
Касумзаде Э. А. №1, с. 13.
Кахраманлы Ю. Н. №6, с. 36.
Кашаев Р. С. №5, с. 24.
Келбалиев Г. И. №4, с. 18.
Кербалиев Р. А. №4, с. 40.
Кильянов М. Ю. №3, с. 27.
Климов Е. С. №1, с. 54.
Климцева Е. А. №6, с. 7.
Коваленко Е. Ю. №5, с. 17.
Колдобская Л. Л. №2, с. 35; №3, с. 7; №5, с. 39.
Колесников И. М. №3, с. 27; №5, с. 35.
Колесников С. И. №3, с. 27; №5, с. 35.
Колесов В. В. №3, с. 7; №5, с. 39.
Коханчиков Л. А. №1, с. 3.
Круглов С. С. №5, с. 13.
Кудинов А. В. №1, с. 36.
Кузьмина Р. И. №1, с. 8; №2, с. 23; №3, с. 3.
Кулиева Д. М. №2, с. 39.

Л

Лей Ши. №6, с. 11.
Леонтьева С. А. №5, с. 50.
Линь Хон. №1, с. 40.
Лоскутова Ю. В. №5, с. 21.
Луань Минмин. №4, с. 44.
Любищенко В. А. №3, с. 27.

М

Магид А. Б. №2, с. 14.
Макейрас Р. №5, с. 31.
Мамедова П. Ш. №2, с. 39.
Мамедов З. А. №1, с. 32.
Манафов М. Р. №3, с. 22
Мао Хуи-хуи. №4, с. 27.
Махмуд Валид Е. №3, с. 41.
Меликова И. Г. №3, с. 22
Мин Р. С. №5, с. 17.
Мирошников А. М. №1, с. 23.
Морозов В. А. №2, с. 51; №6, с. 25.
Мустафаев А. М. №2, с. 39; №5, с. 47.
Мухамедзянова А. А. №2, с. 10.
Мухина Т. Н. №4, с. 3.

Алфавитные указатели

Н

Наумова Т. И. №4, с. 24; №5, с. 44.
Нечаев А. Н. №1, с. 36.
Нигматуллин В. Р. №1, с. 11.
Нигматуллин И. Р. №1, с. 11.
Нигматуллин Р. Г. №1, с. 11.
Николаев С. И. №5, с. 13

О

Обайд А. И. №1, с. 19.
Овчарова А. С. №5, с. 35.
Оун Янь. №1, с. 40.

П

Панкин К. Е. №1, с. 8; №2, с. 23; №3, с. 3.
Панченко О. Ю. №2, с. 3.
Пепеляев А. С. №5, с. 54.
Пепеляев С. Н. №5, с. 54.
Письменко В. Т. №1, с. 54.
Поконова Ю. В. №3, с. 37; №4, с. 36; №6, с. 27.
Половых Д. И. №4, с. 32.
Прозорова И. В. №5, с. 21.

Р

Романова О. В. №6, с. 25.
Рустамов Р. А. №5, с. 47.
Рябов В. Г. №1, с. 36; №3, с. 11; №5, с. 54.

С

Сагаченко Т. А. №5, с. 17.
Сайдахмедов А. И. №5, с. 3.
Самедова Ф. И. №3, с. 18.
Санчез А. №5, с. 31.
Сафаров Ф. Ф. №4, с. 18.
Сеидов Н. М. №4, с. 40.
Сергун В. П. №5, с. 17.
Серковская Г. С. №3, с. 56; №4, с. 55.
Синьфан Фэн. №6, с. 16.
Соловых И. А. №2, с. 35.
Соляр Б. З. №6, с. 7.

Станулов К. Г. №1, с. 26.
Стратиев Д. С. №1, с. 26.
Султанов Ф. М. №2, с. 3.
Суровская Г. В. №4, с. 24; №5, с. 44.
Сысоева О. В. №2, с. 51.
Сю Ге. №4, с. 27.
Сю Хао. №2, с. 26.
Сюн Вэй. №6, с. 11.
Сяолин Ии. №4, с. 14.
Сяоху Фан. №2, с. 17.

Т

Таиров А. З. №1, с. 32.
Тархов Л. Г. №5, с. 54.
Татур И. Р. №1, с. 16.
Теляшев Э. Г. №1, с. 11; №2, с. 10.
Тонконогов Б. П. №1, с. 16; №2, с. 51; №6, с. 25.
Тыщенко В. А. №4, с. 24; №5, с. 44.

У

Уррехола С. №5, с. 31.
Устюгов В. С. №5, с. 50.

Ф

Фаидах А. С. №2, с. 42.
Фасхиев Н. Р. №5, с. 24.
Фен Щиньфан. №1, с. 40.
Фушен Чжан. №6, с. 16.

Х

Хайбуллин А. А. №2, с. 10.
Хайрудинов И. Р. №2, с. 3.
Хонюй Дзоу. №2, с. 17.

Ц

Цан Фушен. №1, с. 40.
Цан Хуэбинь. №1, с. 40.
Цанактсидис Ц. Г. №3, с. 32.
Цзин Голин. №4, с. 44.
Цзинь Оуян. №6, с. 16.
Цзян Хуичжун. №3, с. 46.

Цзянь Оуан. №4, с. 14.
Цзяо Лина. №3, с. 46.
Цу Чжихуи. №3, с. 46.
Цыганков Д. В. №1, с. 23.

Ч

Чень Тинтин. №4, с. 44.
Чжао Ёншэн. №3, с. 46.
Чжен Вэй. №3, с. 46.
Чжоу Жуи. №3, с. 46.
Чистяков В. Н. №3, с. 7; №5, с. 39.

Ш

Шайхутдинов Р. Р. №4, с. 8.
Шах М. А. №2, с. 47.
Шаховский В. О. №5, с. 13.
Шахтактинский Т. Н. №3, с. 22.
Ширкунов А. С. №1, с. 36; №3, с. 11.
Шишкова И. К. №1, с. 26.
Шпербер Д. Р. №2, с. 53; №3, с. 51; №4, с. 32; №5, с. 7; №6, с. 3.
Шпербер Е. Р. №2, с. 53; №3, с. 51; №4, с. 32; №5, с. 7; №6, с. 3.
Штыков С. Н. №1, с. 8; №2, с. 23; №3, с. 3.
Шушень Гао. №6, с. 11.

Э

Эль-Моссалами Е. Х. №1, с. 19, 49; №2, с. 42, 47; №3, с. 41; №6, с. 29.
Эфенди А. Д. №3, с. 22.

Ю

Юанюан Сю. №2, с. 26.
Ювэй Хе. №6, с. 16.
Юдина Н. В. №5, с. 21.
Юн Чжи. №4, с. 27.

Я

Ян Цзи-хе. №4, с. 27.
Яновский С. М. №5, с. 50.
Ярмамедов Т. Т. №3, с. 22