

Химия и технология топлив и масел

3⁽⁵⁷¹⁾'2012

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

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

Издаётся 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. Ишук
И. П. Карлин
В. Л. Лашхи
А. Лукса
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин

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

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

Содержание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ Альтернативные топлива

- З. А. Антонова, Ю. В. Максимук, В. С. Крук, В. Н. Курсевич.* 3
Влияние технологии получения на характеристики
метиловых эфиров высших жирных кислот

ТЕХНОЛОГИЯ

- С. Е. Бабаш, Г. Е. Амеличкина, А. П. Гурин,* 7
В. К. Вилесов, А. Е. Канаков.
Распределение примесей, содержащихся в сырье пиролиза,
и продуктов их превращения по потокам установки
подготовки пирогаза к компримированию
и получения пара разбавления
- А. В. Журавлев, А. С. Фадеев, Е. А. Чернышева.* 12
Варианты производства фракции зимнего дизельного топлива
на примере установки АВТ-4
в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»
- А. А. Гайле, В. Н. Чистяков,* 15
Л. Л. Колдобская, В. В. Колесов.
Экстракционная очистка легких газойлей
вторичных процессов переработки нефти

ИССЛЕДОВАНИЯ

- Йинцин Ву, Юнли Ван, Тяньчжу Лэй,* 20
Цзян Чан, Янцин Ся.
К вопросу о возможном происхождении
высокомолекулярных *n*-алкан-2-онов
в юрских битумоидах бассейна Сихуань на юго-западе Китая
- Фушен Чжан, Цзинь Оуян, Синьтун Ма,* 25
Хуайбинь Чжан, Дэвэй Ван, Синьфан Фэн.
Повышение нефтеотдачи коллекторов
с тяжелой нефтью с помощью вытесняющего агента
- И. Е. Селезнева, О. В. Иванова, Г. Л. Трофимова,* 29
А. Я. Левин, А. Н. Первушин, П. В. Катульский.
Сверхщелочная присадка к моторным маслам
на основе изододецилфенола
- А. Н. Агаев, С. М. Велиева, Н. Н. Зейналова, И. Д. Кулалиев.* 33
Получение и исследование в качестве присадок
к смазочным маслам тио-бис-гидроксиалкилбензилсульфонатов
- Ш. Р. Алиев.* 36
Исследование азот-, серо- и фосфорсодержащих
производных *o*-гидроксиалкилтиофенолов
в качестве присадок к смазочным маслам
- В. М. Фарзалиев, М. Т. Аббасова, З. К. Солтанова,* 40
Г. Б. Бабаева, Н. П. Ладохина, Г. М. Кулиева.
Исследование зависимости биологической активности
3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов
от строения молекулы
- М. Абдалла, И. Заафарани, К. С. Хаиру, Ю. Емад.* 46
Природные масла как ингибиторы коррозии
нержавеющей стали в растворах гидроксида натрия

ЭКОЛОГИЯ

- М. И. Рустамов, Х. И. Абад-заде, Г. С. Мухтарова,* 53
Х. Г. Гадиров, З. А. Гасимова, Н. Х. Эфендиева.
Рациональная утилизация полимерных отходов

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

3⁽⁵⁷¹⁾'2012

Редактор

Н. Н. Петрухина

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

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

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

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

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

Contents

CURRENT PROBLEMS

Alternative Fuels

- Z. A. Antonova, Yu. V. Maksimuk, V. S. Kruk, and V. N. Kursevich. 3
Influence of Production Technology on Characteristics
of Methyl Esters of Higher Fatty Acids

TECHNOLOGY

- S. E. Babash, G. E. Amelichkina, A. P. Gurin, 7
V. K. Vilesov, and A. E. Kanakov.
Distribution of Impurities in Pyrolysis Feedstock
and Their Transformation Products in Process Flows
of Pyrogas Preparation Unit for Compression
and Generation of Dilution Steam
- A. V. Zhuravlev, A. S. Fadeev, and E. A. Chernysheva. 12
Versions of Plant for Producing Winter Diesel Oil Fraction
Based on AVT-4 Plant of OOO LUKOIL-Permnefteorgsintez
- A. A. Gaile, V. N. Chistyakov, 15
L. L. Koldobskaya, and V. V. Kolesov.
Extraction Purification of Light Gas Oils
of Secondary Oil Refining Processes

RESEARCH

- Yingqin Wu, Yongli Wang, Tianzhu Lei, 20
Jiang Chang, and Yangqin Xia.
Probable Origin of High-Molecular *n*-Alkan-2-ones
in Jurassic Bitumen from the Sichuan Basin, SW China
- Fusheng Zhang, Jian Ouyang, Xintong Ma, 25
Dewei Wang, Xinfang Feng, and Huaibin Zhang.
Application of Displacement Agent To Enhance Oil Recovery
From Heavy Oil Reservoirs
- I. E. Selezneva, O. V. Ivanova, G. L. Trofimova, 29
A. Ya. Levin, A. N. Pervushin, and P. V. Katul'skii.
Superalkaline Engine Oil Additive Based on Isododecyl Phenol
- A. N. Agaev, S. M. Velieva, N. N. Zeinalova, 33
and I. D. Kulaliev.
Production and Study of Thio-Bis-Hydroxyalkylbenzyl
Sulfonates as Lubricating Oil Additives
- Sh. R. Aliev. 36
Investigation of Nitrogen-, Sulfur-, and Phosphorus-Containing
Derivatives of *o*-Hydroxyalkyl Thiophenols
as Lubricating Oil Additives
- V. M. Farzaliyev, M. T. Abbasova, Z. K. Soltanova, 40
G. B. Babaeva, N. P. Ladokhina, and G. M. Kulieva.
Investigation of Dependence of Biological Activity
of 3-Organilhydroximethyl-1,3-Oxazacycloalkanes
on Molecular Structure
- M. Abdallah, I. Zaafarany, K. S. Khairou, and Y. Emad. 46
Inhibitive Effect of Some Natural Oils on Corrosion
of 304 Stainless Steel in Sodium Hydroxide Solutions

ECOLOGY

- M. I. Rustamov, Kh. I. Abad-zade, G. S. Mukhtarova, 53
Kh. G. Gadirov, Z. A. Gasymova, and N. Kh. Efendieva.
Efficient Utilization Of Polymer Wastes

З. А. Антонова, Ю. В. Максимук, В. С. Крук, В. Н. Курсевич
Белорусский государственный университет

Влияние технологии получения на характеристики метиловых эфиров высших жирных кислот

Приведены результаты экспериментальных исследований состава и качественных характеристик метиловых эфиров высших жирных кислот, производимых в Республике Беларусь по различным технологиям. Установлены различия в характеристиках и выявлены их причины.

Ключевые слова: метиловые эфиры жирных кислот, рапсовое масло, дизельное биотопливо, качественные показатели, жирнокислотный состав.

Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) используют в странах таможенного союза в качестве добавки к нефтяному дизельному топливу для автомобильного и железнодорожного транспорта. Общие технические требования к МЭЖК регулируются модифицированными версиями европейского стандарта EN 14214: в России ГОСТ Р 53605–2009 (введен с 2011 г.), в Казахстане СТ РК EN 14214–2009, в Беларуси СТБ 1657–2006. Основным сырьем для получения МЭЖК являются растительные масла, главным образом рапсовое. Качество МЭЖК и технологиче-

ский режим их производства зависят, в первую очередь, от состава и свойств исходного масла.

Для производства МЭЖК используют масла различного качества, в том числе некондиционные и бывшие в употреблении. Сравнительный анализ показателей качества рапсового масла и МЭЖК позволяет сформулировать требования к исходному сырью. Требования к пищевому и техническому рапсовым маслам установлены в следующих стандартах: в России — в ГОСТ Р 53457–2009 (введен с 2011 г.), в Беларуси — в СТБ 1486–2004. В СТБ 1486 введена специальная

марка масла ТСК — «рафинированное для технических целей, в том числе для получения МЭЖК». На рапсовое масло, непосредственно используемое в качестве топлива для дизелей, разработан стандарт Германии DIN 51605:2010. Анализ нормируемых в соответствии с разными стандартами характеристик рапсового масла и МЭЖК (табл. 1) позволяет заключить, что для получения качественных МЭЖК целесообразно ввести в стандарты ранее ненормируемые для масла показатели: «массовая доля метилового эфира линоленовой кислоты», «массовая доля метал-

Таблица 1

Показатели	Масло рапсовое				МЭЖК
	DIN 51605	СТБ 1486, марка ТСК	ГОСТ Р 53457		EN 14214
			рафиниро- ванное	нерафи- нированное	
Кислотное число, мг КОН/г, не более	2,0	2,5	0,4	6,0	0,5
Содержание фосфора, мг/кг, не более	12 (3)	Не нормируется	20	800	10
в пересчете на стеароолеолецитин, %, не более	Не нормируется	0,13	0,05	2,0	Не нормиру- ется
Содержание					
влаги и летучих веществ, %, не более	0,075	0,15	0,10	0,30	0,05
серы, мг/кг, не более	10	35	Не нормируется		30
Иодное число, мг I ₂ /100 г	Не более 125	94—110	Не нормируется		Не более 120
Массовая доля метилового эфира ли- ноленовой кислоты, % от суммарного содержания жирных кислот	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется		12
Содержание металлов, мг/кг, не более					
Na + K	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется		5
Ca + Mg	20 (2)	Не нормируется	Не нормируется		5
Пр и м е ч а н и е . В скобках указаны значения, вводимые с 2012 г.					

Примечание. В скобках указаны значения, вводимые с 2012 г.

Таблица 2

Мольное отношение метанол : масло	Количество катализатора (КОН), %	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Выход эфиров, %
4,5:1	0,5	20	1	91,2
4,5:1	1,0	20	1	98,1
6:1	0,5	20	1	96,8
6:1	1,0	20	1	98,5
9:1	0,5	25	1	96,8
9:1	1,0	50	2	92,5

лов (Na, K, Ca, Mg)», регламентировать значения «кислотного числа», «массовой доли фосфора» и т. д. Это позволит получать целевой продукт высокой чистоты с бóльшим выходом.

Традиционно МЭЖК получают переэтерификацией рапсового масла метилатом калия или метанолом в присутствии щелочного катализатора. В результате реакции получают смесь, которая разделяется на две фазы: верхний слой — целевой продукт (МЭЖК), нижний — глицериновая фракция. Основной процесс включает три последовательно протекающие равновесные реакции метанолиза с образованием диглицеридов из триглицеридов жирных кислот, моноглицеридов из диглицеридов и МЭЖК из моноглицеридов.

Важнейшим фактором, влияющим на выход МЭЖК, согласно нашим экспериментальным данным (табл. 2), является концентрация катализатора, затем следуют температура и мольное отношение метанол : масло. Стехиометрически на 1 моль триглицеридов требуется 3 моля метанола, но на практике метанол берут в избытке (6:1) для того чтобы сдвинуть равновесие реакции в сторону образования МЭЖК. В присутствии щелочи наряду с основной реакцией протекают побочные процессы, наиболее значимыми из которых являются нейтрализация свободных жирных кислот, омыление моно-, ди-, триглицеридов высших жирных кислот и МЭЖК. Количество продуктов омыления повышается с увеличением концентрации

катализатора свыше 1,3%, продолжительности процесса и повышением температуры до 50°С.

В настоящее время в Беларуси МЭЖК из рапсового масла производят ОАО «Гродно Азот» (14 тыс. т/год), ОАО «Могилевхимволокно» (25 тыс. т/год), ОАО «Белшина» (5 тыс. т/год). Различия в технологиях заключаются в способе выделения МЭЖК из реакционной смеси. Согласно первому способу, МЭЖК-1 отделяют от глицериновой фракции, промывают раствором слабой органической кислоты, затем водой и сушат под вакуумом. По второму способу, МЭЖК-2 без предварительной подготовки выделяют из реакционной смеси вакуумной дистилляцией при давлении 100–130 Па и температуре 170–220°С. Этот способ позволяет получать продукт максимальной чистоты,

но с меньшим выходом, который уменьшается пропорционально выходу кубового остатка (от 5%).

В данной работе исследованы характеристики более 50 промышленных образцов МЭЖК-1 и МЭЖК-2. Результаты представлены в табл. 3. Более низкие плотность и вязкость МЭЖК-2, очищенных вакуумной дистилляцией, обусловлены повышенным содержанием в них эфиров с меньшей длиной углеводородного радикала (табл. 4). Зависимость этих параметров от жирнокислотного состава МЭЖК, который более чем на 90% состоит из метиловых эфиров пальмитиновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот, исследована нами ранее [1].

Иодные числа МЭЖК-2, рассчитанные по жирнокислотному составу (EN 14214, приложение В), установленному по данным хроматографического анализа, на 7–8% ниже экспериментальных значений, полученных методом Вийса (EN 14111). Это свидетельствует о том, что МЭЖК-2, очищенные вакуумной дистилляцией, содержат непредельные продукты пиролиза МЭЖК, не

Таблица 3

Показатели	Метод испытаний	Норма по EN 14214	Значение для	
			МЭЖК-1	МЭЖК-2
Массовая доля эфиров, %	EN 14103*	Не менее 96,5	96–98	99–100
Плотность при 15°С, кг/м ³	ISO 3675	860–900	882–886	879–880
Вязкость кинематическая при 40°С, мм ² /с	ISO 3104	3,5–5,0	4,5–4,9	4,2–4,5
Содержание воды, мг/кг	ISO 12937 ^{2*}	Не более 500	265–605	58–251
Кислотное число, мг КОН/г	EN 14104	Не более 0,5	0,20–0,62	0,05–0,11
Температура вспышки, °С	ISO 3679	Не менее 120	145–169	170–171
Стойкость к окислению при 110°С, ч	EN 14112 ^{3*}	Не менее 6	6,0–8,5	1,0–2,5
Иодное число, мг I ₂ /100 г	EN 14111	Не более 120	110–113	119–120
	EN 14214 (приложение В)		110–113	110–113

* Метод газожидкостной хроматографии с использованием в качестве внутреннего стандарта метилгептадеканота (C_{17:0}) и хроматографа Цвет-800 (ОАО «Цвет»), снабженного капиллярной колонкой SupelcoWax 10 (60 м × 0,53 мм × 0,5 мкм).
^{2*} Метод Карла Фишера с использованием кулонометрического титратора Mettler Toledo DL 39.
^{3*} Метод ускоренного окисления кислородом воздуха на приборе Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm).

Таблица 4

Метиловый эфир кислоты	Жирнокислотный состав, %	
	МЭЖК-1	МЭЖК-2
Пальмитиновой ($C_{16:0}$)	4,6	5,2
Пальмитолеиновой ($C_{16:1}$)	0,2	0,3
Стеариновой ($C_{18:0}$)	1,6	1,7
Олеиновой ($C_{18:1}$)	59,9	64,2
Линолевой ($C_{18:2}$)	18,4	18,9
Линоленовой ($C_{18:3}$)	10,2	7,8
Арахидиновой ($C_{20:0}$)	0,8	0,4
Гондоиновой ($C_{20:1}$)	2,2	1,4
Бегеновой ($C_{22:0}$)	0,4	—
Эруковой ($C_{22:1}$)	1,5	0,1

Таблица 5

Образцы	Суммарное содержание*, мг/100 г	
	токоферолов	стеринов
Масло рапсовое	80,9	340
Глицериновая фракция	11,3	170
МЭЖК-1	65,8	324
МЭЖК-2	—	следы
Кубовый остаток после дистилляции МЭЖК-2	830	4150

* Определено с использованием хроматографа GC-17A (Shimadzu) в капиллярной колонке Rtx-5 (30 м × 0,53 мм × 0,5 мкм) — токоферолы, Rtx-1 (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) — стерины.

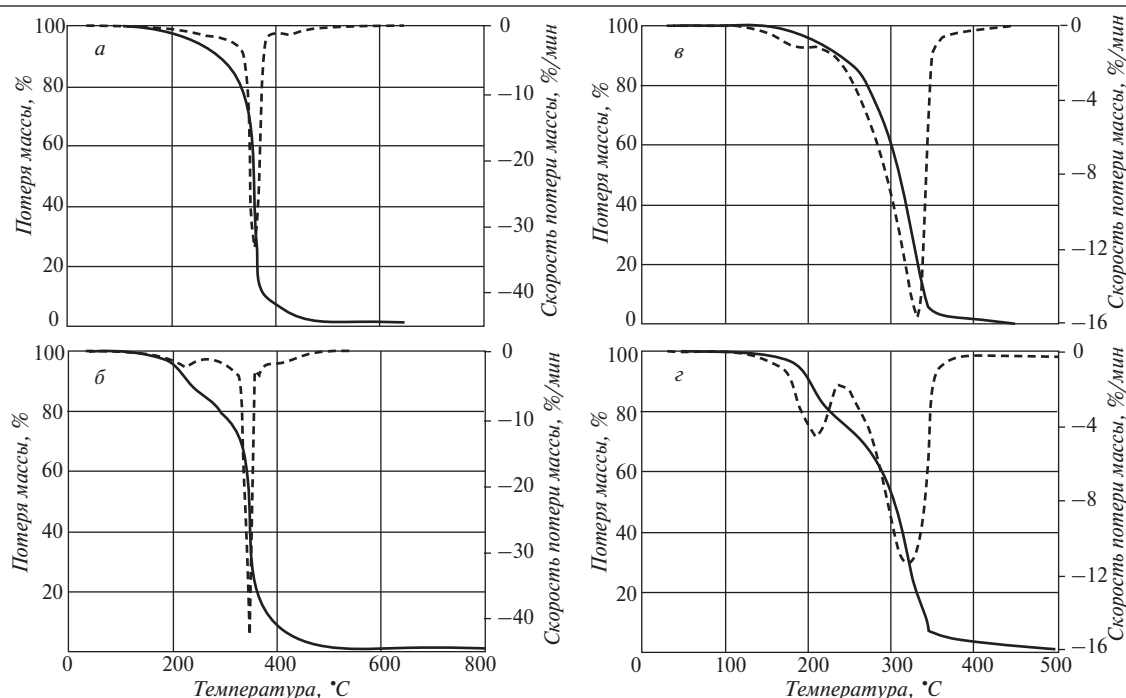
учитываемые в расчетном методе. Для получения истинных значений иодных чисел для МЭЖК-2 необходимо использовать только метод Вийса.

МЭЖК-2 отличаются более высокой температурой вспышки и более низким содержанием влаги, что связано с отгонкой легколетучих компонентов при

высоких температурах, а также более низкими кислотными числами, так как свободные жирные кислоты в основном остаются в кубовом остатке.

Основные различия характеристик МЭЖК-2 и МЭЖК-1 заключаются в высоком содержании в МЭЖК-2 эфиров, а также в низкой стойкости к окислению МЭЖК-2. Как известно, стойкость к окислению неочищенного рапсового масла обусловлена присутствием в нем жирорастворимых витаминов (токоферолов), являющихся антиоксидантами, количество которых при рафинации уменьшается. В зависимости от способа рафинации, концентрация токоферолов в растительных маслах снижается на 25–70% [2], что приводит к уменьшению стойкости к окислению.

Для установления причин низкой стойкости к окислению МЭЖК-2 образцы исходного рапсового масла и продуктов его переэтерификации анализировали на содержание токоферолов и стеринов (табл. 5). Выявлено,



Кривые термогравиметрии (сплошные линии) и дифференциальной термогравиметрии (штриховые линии):
а — МЭЖК-1 в токе азота; б — МЭЖК-1 на воздухе; в — МЭЖК-2 в токе азота; г — МЭЖК-2 на воздухе

что в глицериновую фракцию переходит до 14% токоферолов и половина стеринов. При вакуумной дистилляции природные антиоксиданты (токоферолы) остаются в кубовом остатке, поэтому в МЭЖК-2 они не содержатся. Содержание токоферолов в МЭЖК-1 достаточно высоко, что обеспечивает необходимую стойкость к окислению. Таким образом, стойкость к окислению МЭЖК существенно зависит от способа их очистки.

Нами исследовано поведение МЭЖК-1 и МЭЖК-2 при нагревании с использованием синхронного термоанализатора STA 449 C (NETZSCH) методом диффе-

ренциального термического анализа. Исследование термических характеристик эфиров проводили в атмосфере азота и на воздухе (смеси азота с кислородом в объемном отношении 4:1) в интервале температур 20–600°С в тиглях из оксида алюминия при скорости нагревания 10 град./мин (см. **рис. 1**). Ранее такие исследования проводили для индивидуальных метиловых эфиров [3].

Потеря массы МЭЖК-1 при нагревании в инертной атмосфере происходит в достаточно узком температурном диапазоне только в результате испарения. Вид кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термо-

гравиметрии (ДТГ) для МЭЖК-1 практически идентичен аналогичным кривым для метилолеата [3], содержание которого в МЭЖК составляет ~60%. Для образца МЭЖК-2 уже при 200°С характерны процессы деструкции и (или) окисления как на воздухе, так и в атмосфере инертного газа. Эти данные подтверждают предположение о том, что высокая степень чистоты МЭЖК-2, достигаемая в результате вакуумной ректификации, сопровождается снижением стойкости к окислению. Для получения качественных МЭЖК-2 в продукты перегонки необходимо сразу вводить синтетические антиокислители.

The results of experimental investigations of the composition and qualitative characteristics of methyl esters of higher fatty acids produced in Belarus by various technologies are reported. The differences in their characteristics and the causes thereof are ascertained.

Key words: methyl esters of fatty acids, rape-seed oil, biodiesel oil, quality indices, fatty acid composition.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимук Ю. В., Антонова З. А., Фесько В. В. и др. — ХТТМ. — 2009. — № 5. — С. 27–30.
2. Шадыро О. И., Сосновская А. А., Едимечева И. П. — Масложировая промышленность. — 2008. — № 6. — С. 19–21.
3. Antonova Z. A., Maksimuk Yu. V., Selevich K. A. — In: Abstracts of XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, 2009. — V. 2. — P. 61.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

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

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

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

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.

С. Е. Бабаш, Г. Е. Амеличкина, А. П. Гурин, В. К. Вилесов, А. Е. Канаков

ООО «ВНИИОС-наука»,
ООО «СИБУР-Кстово»,
ОАО «Сибур-Нефтехим»

Распределение примесей, содержащихся в сырье пиролиза, и продуктов их превращения по потокам установки подготовки пирогаза к компримированию и получения пара разбавления

Приведены данные о содержании примесей в углеводородном сырье этиленового производства ЭП-300. Исследовано распределение примесей и продуктов их превращения в газообразных и жидких продуктах пиролиза и конденсате пара разбавления. Изучено влияние образующихся продуктов превращения примесей на водно-химический режим узла получения пара разбавления. Даны рекомендации по уменьшению содержания примесей в сырье пиролиза.

Ключевые слова: пиролиз, этиленовое производство, пирогаз, пар разбавления, примеси, метанол, формальдегид.

Экономические и технологические показатели работы этиленовых производств определяются многими факторами, в том числе содержанием в углеводородном сырье примесей, влияющих на работу отдельных узлов, на срок службы цеолитов и катализаторов некоторых блоков этиленового производства. К качеству целевых продуктов предъявляются жесткие требования, ограничивающие содержание оксида углерода, метанола, азота, кислорода и др.

Этиленовое производство включает установку пиролиза, установку подготовки пирогаза к компримированию, в состав которой входит узел получения пара разбавления, а также узлы компримирования и газоразделения. Сырье производства ЭП-300 в ОАО «Сибур-Нефтехим» — бензины газоконденсатных месторождений и сжиженные углеводородные газы (СУГ), получаемые с газоперерабатывающих заводов (ГПЗ), — характеризуется остаточным

содержанием серосодержащих соединений и диоксида углерода.

Для очистки газов от сероводорода, диоксида углерода и органических соединений серы на ГПЗ применяют хемоабсорбционные способы: поглощение примесей водными растворами моноэтаноламина (МЭА), диэтанолamina (ДЭА), метилдиэтанолamina (МДЭА), каустической соды, а также физико-химический метод: поглощение примесей метанолом (процесс «Ректизол»). После очистки углеводородные газы содержат остаточные количества соответствующих абсорбентов. Помимо этого, метанол попадает в сжиженные газы при транспортировке по трубопроводам, в которые он закачивается для предотвращения образования гидратных пробок при низких температурах. Сырье на этиленовое производство ЭП-300 поступает от многочисленных поставщиков по железной дороге. Согласно ТУ или ГОСТ в сырье пиролиза не ограничивается содержание тех

или иных примесей. Только в ТУ 38.101524—93 на ШФЛУ введен показатель «наличие метанола».

Цель данной работы — определение содержания растворенных примесей в углеводородном сырье производства ЭП-300, исследование распределения примесей и образующихся из них соединений в газообразных, жидких продуктах пиролиза и конденсате пара разбавления, изучение влияния продуктов превращения примесей на водно-химический режим узла получения пара разбавления.

На этиленовом производстве ЭП-300 перерабатывается углеводородное сырье, содержащее 40% бензиновых фракций и 60% СУГ. Примеси попадают на производство как в составе углеводородного сырья, так и с подтоварной водой из емкостей хранения сырья, в которой накапливаются водоразтворимые примеси (табл. 1).

В печь пиролиза, наряду с сырьем, поступает пар разбавления, содержание примесей в котором приведено в табл. 2.

Таблица 1

Примеси	Бензин + рецикловая фракция C ₅		СУГ, в том числе рефлюкс и рецикловый пропан			Подтоварная вода из емкостей хранения			
						СУГ		бензина	
Номер пробы	1	2	1	2	3	1	2	3	1
Метанол, % мас.	Следы	0,001	0,1021	0,066	0,3	2,59	1,71	2,01	0,23
Кислород, % об.	Отс.	Отс.	0,01	0,009	0,011	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Азот, % об.	Отс.	Отс.	0,15	0,2	0,43	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Альдегиды, мг/л	7,3	15	*	*	*	156	*	*	*
NH ₄ ⁺ , мг/л	1,5	1,9	22	8	11	64	*	*	*
МЭА, мг/л	*	*	*	*	*	133,7	*	*	*

*Присутствует, определение затруднено.

Таблица 2

Примеси	Номер пробы		
	1	2	3
Метанол, % мас.	0,0078	0,0104	0,0177
Альдегиды, мг/л	24	32	38
NH ₄ ⁺ , мг/л	2,1	7,0	12,4
МЭА, мг/л	1,3	5,0	2,1

Примечание. Нитраты и нитриты во всех пробах отсутствуют.

Фактические параметры работы печей пиролиза типа GK-4 следующие:

- печь пиролиза СУГ: температура на выходе — 845°С; производительность по сырью — 16,9 т/ч, по пару — 11 т/ч;
- печь пиролиза бензина: температура на выходе — 815°С; производительность по сырью — 15,4 т/ч, по пару — 11,8 т/ч.

Содержание примесей в сырье, продуктах пиролиза СУГ и бензина, а также в конденсате пара разбавления после печи приведено в табл. 3. В составе СУГ, поступающего в печи, содержание МЭА определить не удалось, было определено только его качественное присутствие, вследствие чего сделать вывод

о разложении МЭА в процессе пиролиза невозможно. Оксиды азота в составе СУГ обнаружены не были.

Метанол в процессе пиролиза частично разлагается с образованием оксида углерода и альдегидов: при пиролизе бензинового сырья — в среднем на 33% мас., при пиролизе СУГ — в среднем на 39% мас. При этом оксид углерода в составе потока пирогаза попадает на установку компримирования и газоразделения, а метанол и альдегиды распределяются между потоками пирогаза и конденсата пара разбавления.

Парогазовая смесь из печей пиролиза направляется на установку подготовки пирогаза к компримированию, в том числе в

узел получения пара разбавления (см. рисунок). Расход пирогаза составляет около 110 т/ч.

Усредненное количество примесей, поступающих с углеводородными продуктами пиролиза и конденсатом пара разбавления в коллектор пирогаза, представлено в табл. 4.

Усредненное количество примесей в составе потока пирогаза, поступающего из сепаратора E-10 в узел компримирования, и в составе пироконденсата, поступающего из емкости E-5 в колонну K-6 узла газоразделения, представлено в табл. 5.

Примеси оксидов углерода, метанола, альдегидов, азота, кислорода, аммиака и сероводорода, поступающие в цех компримирования и газоразделения в составе пирогаза, ухудшают функционирование узлов щелочной промывки пирогаза, отрицательно сказываются на работе цеолитов узла осушки и катализаторов узла газоразделения, а также на качестве целевых продуктов — этилена и пропилена.

Таблица 3

Примеси	Печь пиролиза								
	СУГ				бензина				
	пирогаз		конденсат пара разбавления		пирогаз		конденсат пара разбавления		
Номер пробы	1	2	1	2	1	2	1	2	3
Азот, % об.	0,14	0,18	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Кислород, % об.	0,02	0	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Метанол, % мас.	0,0105	0,0058	0,085	0,047	0,0038	0,0028	0,0083	0,0114	0,0136
Альдегиды, мг/л	27	19	173	132	12	11	63	58	67
NH ₄ ⁺ , мг/л	10	20	5,4	9,1	1,0	2,0	2,5	7,2	3,8
МЭА, мг/л	Отс.	Отс.	7,1	6,5	Отс.	Отс.	3,1	4,8	3,5
Оксид углерода, % мас.	0,08	0,07	Отс.	Отс.	0,07	0,07	Отс.	Отс.	Отс.

Примечание. Нитраты и нитриты во всех пробах водного конденсата пара разбавления отсутствуют.

Таблица 4

Количество примесей, кг/ч	Печь пиролиза	
	СУГ	бензина
Метанол	11,03	1,85
Альдегиды	4,98	0,97
Оксид углерода	13,52	10,8
Азот	29	Отс.
Кислород	1,6	Отс.
NH_4^+	0,32	0,07

Содержание основных примесей в технологических потоках воды и пара узла получения пара разбавления представлено в табл. 6. Видно, что в данных потоках присутствуют метанол, альдегиды, ионы аммония и МЭА.

Часть неразложившегося в процессе пиролиза метанола после процесса получения пара давления 0,8 МПа поступает в печи пиролиза в составе пара

разбавления, а часть в составе потока из емкости Е-87 сбрасывается в химзагрязненную канализацию (ХЗК). Следует отметить, что содержание метанола в технологических потоках воды и пара не влияет на показатель рН и работу узла получения пара разбавления в целом, в том числе на коррозию и отложение полимеров в технологическом оборудовании.

Часть альдегидов, образовавшихся в процессе разложения метанола, поступает в составе пара разбавления в печи пиролиза, другая часть сбрасывается в ХЗК.

Ионы аммония попадают в узел получения пара разбавления в составе продуктов пиролиза. Ионы NH_4^+ при определенном их содержании незначительно влияют на рН потоков. Однако при увеличении содержания ионов NH_4^+ в СУГ, поступающем на пиролиз, увеличивается их содержание и в конденсате пара разбавления, что может привести к увеличению рН воды в емкости Е-5 и ухудшению расслоения воды и пироконденсата. Это, в свою очередь, приводит к попаданию углеводородов в узел получения пара разбавления, спо-

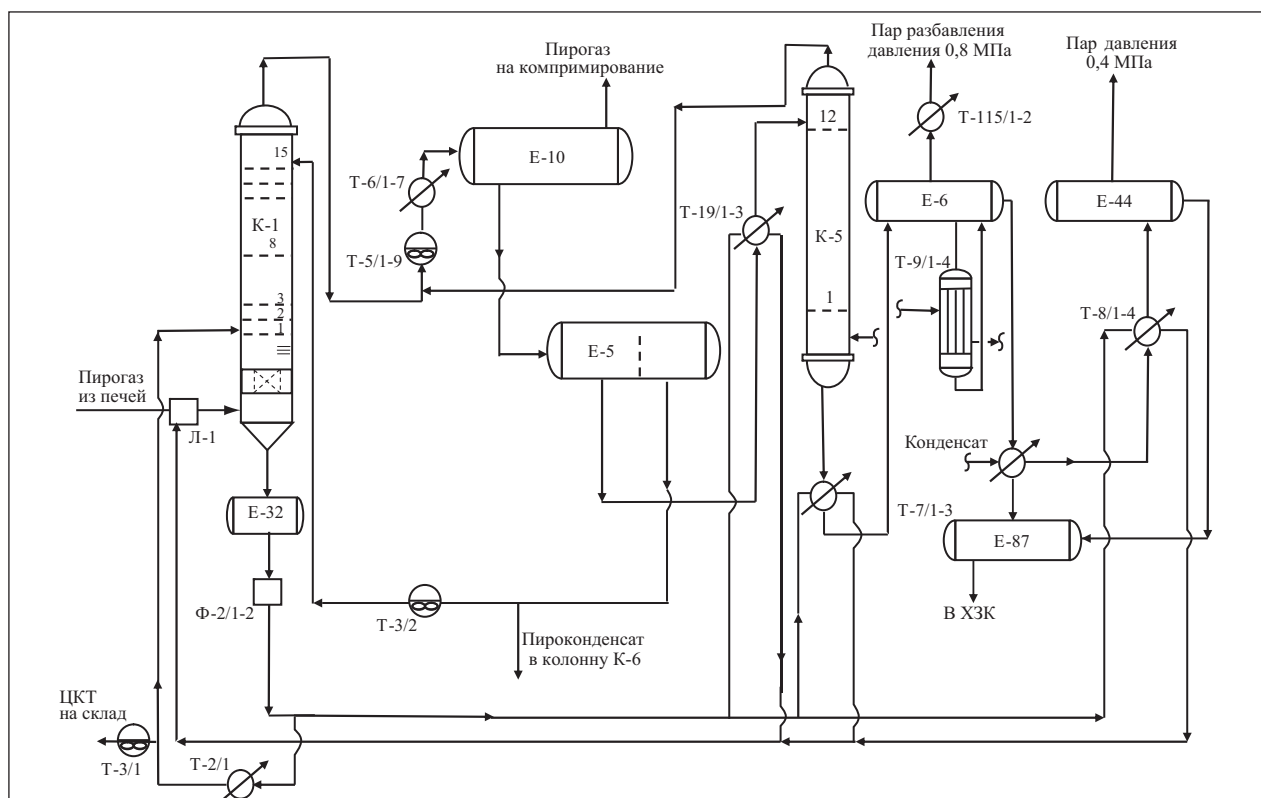


Схема установки подготовки пирогаза к компримированию и получения пара разбавления:

К-1 — колонна первичного фракционирования; К-5 — колонна отпарки технологической воды; Л-1 — смеситель; Е-5 — емкость для разделения пироконденсата и технологической воды; Е-6 — сборник пара разбавления; Е-10 — сепаратор для отделения пирогаза от воды и пироконденсата; Е-32 — емкость для отделения кокса; Е-44 — сборник пара низкого давления; Е-87 — сборник воды непрерывной продувки; Т-2 — теплообменник для подогрева бензина циркулирующим закалочным маслом; Т-3 — аппарат воздушного охлаждения котельного топлива; Т-5; Т-6 — теплообменники для охлаждения пирогаза; Т-9 — испаритель технологической воды; Т-7; Т-19 — теплообменники для подогрева технологической воды закалочным маслом; Т-8 — испаритель конденсата; Т-115 — перегреватель пара разбавления; Ф-2 — фильтр для улавливания кокса; ЦКТ — циркуляционное котельное топливо; ХЗК — химзагрязненная канализация

Таблица 5

Примеси	Количество*, кг/ч
<i>Примеси, поступающие в составе пирогаза в узел компримирования</i>	
Оксид углерода	92
Диоксид углерода	18,5
Метанол	30
Альдегиды	12,7
Азот	98
Кислород	3,6
Оксиды азота	Отс. (при низшем пределе чувствительности измерения 0,003 мг/м³)
Аммиак	3,7
Сероводород	4,5
<i>Примеси, поступающие с потоком пироконденсата в колонну К-6</i>	
Метанол	0,0012*
Альдегиды	0,000252*

* Количество примесей с учетом погрешности отбора и анализа проб.
 2* Содержание в потоке пироконденсата, % мас.

Таблица 6

Номер пробы	Метанол, % мас.	Альдегиды, мг/л	NH ₄ ⁺ , мг/л	МЭА, мг/л
<i>Точка отбора пробы / отбираемый поток</i>				
<i>Емкость Е-5 / подсмольная вода</i>				
1	0,0594	104	4,8	5,1
2	0,048	93	8,4	6
3	0,0493	109	3,3	3,3
<i>Куб колонны К-5 / вода</i>				
1	—	43	4,6	3,1
2	0,0161	48	8,1	5,6
3	0,031	68	2,9	2
<i>Емкость Е-6 / вода</i>				
1	—	14	2	4,2
2	0,0051	17	12,4	37,7
3	0,0071	28	16,7	51,8
<i>Теплообменник Т-115 / конденсат пара 0,8 МПа</i>				
1	0,013	47	5,1	8,8
2	0,0159	54	8,6	6,9
3	0,027	68	3,8	3,2
<i>Пар с ТЭЦ / конденсат пара 1,2 МПа</i>				
1	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
2	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
3	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
<i>Перед печами пиролиза / конденсат пара разбавления</i>				
1	0,0078	24	2,1	1,3
2	0,0104	32	7	5
3	0,0177	38	2,4	2,1
<i>Емкость Е-87 / вода</i>				
1	—	18	2,5	4,3
2	0,0058	26	11,1	34,5
3	0,014	40	12,8	37,4

Примечание. Нитраты и нитриты во всех пробах отсутствуют.

собствуя образованию в этом узле полимеров, вызывающих забивку технологического оборудования. Отложение полимеров в теплообменниках Т-9 и в кубе колонны

К-5 отрицательно сказывается на функционировании и энергетических показателях узла получения пара разбавления. В результате в течение межремонтного пробега

постепенно снижается выработка пара давления 0,8 МПа, что приводит к необходимости увеличения подпитки паром давления 1,2 МПа. Подпитка свежим паром с энергоблока к концу межремонтного пробега может достигать 25–35% от общего потребления пара цехом пиролиза. Это ухудшает экономические показатели работы этиленового производства.

МЭА попадает в узел получения пара разбавления при подаче реагента Nalco в технологический поток воды после колонны К-5. Основная часть МЭА поступает в емкость Е-87 и далее в ХЗК, незначительная его часть в составе пара разбавления поступает в печи пиролиза.

Количество вредных примесей, поступающих в ХЗК с потоком технологической воды с узла получения пара разбавления, составляет: метанола — 1–2,7 кг/ч, альдегидов — 0,3–0,6 кг/ч, ионов NH₄⁺ — 0,04–0,2 кг/ч. В связи с этим, следует контролировать содержание данных веществ в сточной воде на выходе из очистных сооружений, которое не должно превышать ПДК.

Для ограничения содержания в углеводородном сырье метанола следует:

- обеспечить своевременный слив подтоварной воды из емкостей хранения СУГ и бензина;
- в ГОСТы, регламентирующие качество ШФЛУ и СУГ, включить показатель, ограничивающий содержание метанола — не более 0,005% мас.

Для исключения вероятности ухудшения разделения воды и пироконденсата в емкости Е-5, приводящего к попаданию углеводородов в узел получения пара разбавления, следует поддерживать постоянный показатель рН подсмольной воды путем подачи раствора щелочи в поток после куба колонны К-5, а также подавать ингибитор полимеризации в шлемовый трубопровод колонны К-1.

Data on the impurity content in hydrocarbon feedstock of ethylene plant EP-300 are cited. The distribution of impurities and their transformation products in gaseous and liquid pyrolysis products and in dilution steam condensate is investigated. The influence of impurity transformation products on the aqua-chemical condition of the dilution steam generation unit is studied. Recommendations are offered for reducing impurity content in pyrolysis feedstock.

Key words: *pyrolysis, ethylene production, pyrolysis gas, dilution steam, impurities, methanol, formaldehyde.*

Акивий Зиновьевич Дорогочинский (к 100-летию со дня рождения)

Акивий Зиновьевич Дорогочинский — один из выдающихся отечественных ученых-нефтехимиков, родился 5 июня 1912 г. в Грозном в семье учителей. Окончил Грозненский нефтяной институт в 1936 г. Профессиональная деятельность А. З. Дорогочинского связана с Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом (ГрозНИИ), директором которого он являлся долгие годы.

Основными направлениями научной деятельности А. З. Дорогочинского было изучение и промышленное применение реакций углеводородов, в частности алкилирования изопарафиновых и ароматических углеводородов олефинами, термического и каталитического крекинга, гидрирования, дегидрирования, деалкилирования, дегидроциклизации. Первая отечественная установка получения высокооктанового алкилбензина (1942 г.) и последующие серийные установки на многих нефтеперерабатывающих предприятиях СССР стали воплощением результатов его исследований в области процесса сернокислотного алкилирования. Под его руководством впервые в мире были созданы и внедрены комбинированные установки глубокой переработки нефти. Он принимал непосредственное участие в разработке и внедрении технологии получения различных типов цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов, в том числе первого в стране промышленного катализатора крекинга «Цеокар-2» и осуществлении перевода установок каталитического крекинга на работу с использованием новых катализаторов.

С 1954 г. профессор А. З. Дорогочинский преподавал в Грозненском нефтяном институте (ГНИ) в должности профессора. В 1962 г. он организовал кафедру нефтехимического синтеза, которую возглавлял в течение более 30 лет до последних дней своей трудовой жизни, создав, по существу, грозненскую школу нефтехимиков. Под его руководством на кафедре были подготовлены более 1000 инженеров-нефтехимиков, выполнили и защитили диссертации более 60 кандидатов и 16 докторов наук.

В течение многих лет А. З. Дорогочинский был председателем секции нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической промышленности республиканского технико-экономического Совета. Он являлся одним из инициаторов создания Грозненского химического комбината, председателем комиссии по аттестации продукции грозненских нефтеперерабатывающих заводов. Он также был членом научно-технических и технико-экономических Советов АН СССР, Миннефтехимпрома, Госкомитета по науке и технике, ГрозНИИ и ГНИ.

Акивий Зиновьевич — автор и соавтор свыше 400 научных трудов, в том числе 16 монографий. Большую известность получили его книги «Нефтяные газы Чечено-Ингушского и других экономических районов Северного Кавказа», «Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами», «Нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы Мексики». Значительный интерес представляют книги по истории развития нефтепереработки на Северном Кавказе: «Выдающийся ученый химик-нефтяник К. В. Харичков», «Изобретение крепостных крестьян братьев Дубининых», «Вклад грозненцев в развитие нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР».

За успешную научную деятельность и неоценимый вклад в развитие отечественной науки профессору А. З. Дорогочинскому были присвоены звания «Почетный нефтехимик СССР», «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР», «Заслуженный деятель науки и техники ЧИ АССР», «Заслуженный изобретатель СССР». Он награжден многими Правительственными наградами, в том числе пятью Орденами, а также золотыми и серебряными медалями Выставки достижений народного хозяйства СССР.

Генеральный директор Ассоциации
нефтепереработчиков и нефтехимиков

В. А. Рябов

А. В. Журавлев, А. С. Фадеев, Е. А. Чернышева

ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез»,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Варианты производства фракции зимнего дизельного топлива на примере установки АВТ-4 в ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез»

Рассмотрены варианты и выбрана оптимальная схема производства зимнего дизельного топлива на установке АВТ-4 ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез». Реализация этой схемы обеспечивает высокую энергоэффективность установки АВТ-4 в целом.

Ключевые слова: зимнее дизельное топливо, циркуляционное орошение, стриппинг-секция, установка атмосферной и вакуумной перегонки нефти (АВТ).

Большая часть НПЗ сталкивается с периодической необходимостью выработки зимнего дизельного топлива (ДТ). Основным показателем, характеризующим низкотемпературные свойства ДТ, является температура помутнения. В настоящее время существует широкий спектр депрессорных присадок, позволяющих значительно снизить температуру помутнения ДТ без изменения фракционного состава. Однако при производстве зимнего ДТ с показателем «температура помутнения» не выше -35°C всегда приходится прибегать к снижению температуры конца кипения дизельной фракции. Отбор фракции с необходимой температурой конца кипения производится на установках АВТ.

В зависимости от содержания парафиновых углеводородов, температура помутнения не выше -35°C может быть достигнута для фракций с разной температурой конца кипения. Для западносибирской нефти, являющейся основным сырьем ООО «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез», требуется ограничение 95% об. выкипания фракции в пределах $270\text{--}280^{\circ}\text{C}$.

Типичная схема основной атмосферной колонны установок АВТ российских и зарубежных

нефтеперерабатывающих предприятий предусматривает вывод фракций бензина, реактивного и дизельных топлив, атмосферного газойля и мазута (рис. 1).

При варианте производства летнего ДТ данная схема, за счет вывода фракции атмосферного газойля, позволяет ощутимо снизить нагрузку на вакуумный блок.

Фракцию зимнего ДТ, как правило, получают путем уменьшения отбора дизельной фракции (второго бокового погона атмосферной колонны установки АВТ) и объединения ее с утяжеленной по началу кипения фракцией реактивного топлива (первый боковой погон). При этом возможно либо расширение фракционного состава атмосферного газойля

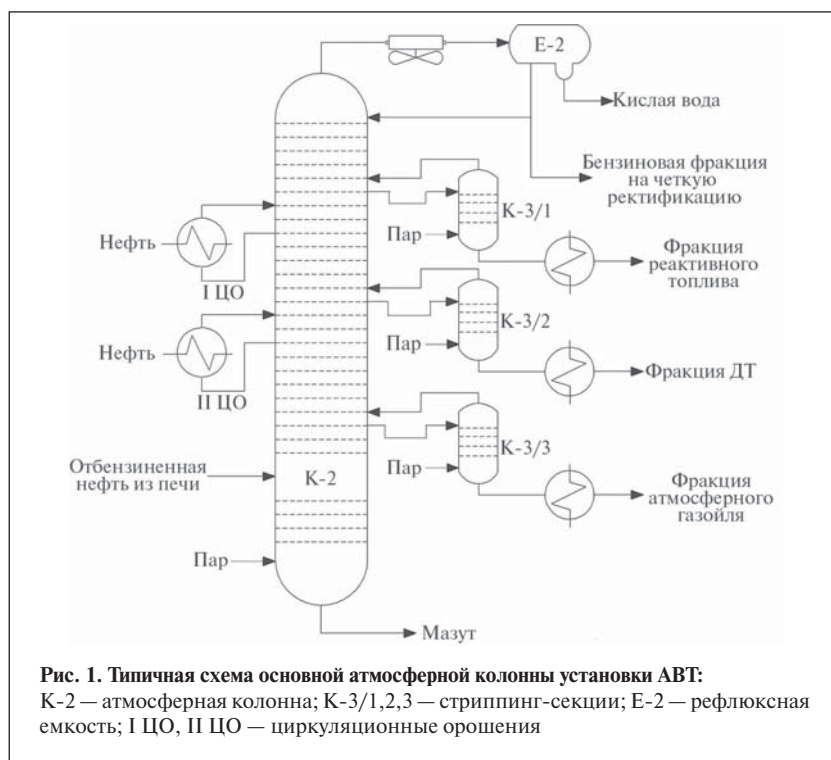


Рис. 1. Типичная схема основной атмосферной колонны установки АВТ:
К-2 — атмосферная колонна; К-3/1,2,3 — стриппинг-секции; Е-2 — рефлюксная емкость; I ЦО, II ЦО — циркуляционные орошения

(третьего бокового погона) за счет дизельной фракции, либо получение вместо него компонента летнего ДТ с температурой выкипания 95% об. не выше 360°C.

Получение фракции зимнего ДТ по данной схеме имеет ряд недостатков. В случае, если расширяется фракция атмосферного газойля (выход этой фракции возрастает в 3–4 раза), отбор светлых фракций на АВТ снижается. С другой стороны, если вместо атмосферного газойля в качестве третьего погона выводится компонент летнего ДТ, из-за увеличения выхода мазута повышаются энергозатраты на вакуумном блоке. Кроме того, фракционирование в секции колонны ниже вывода атмосферного газойля происходит при низком флегмовом числе. Поэтому отбор компонента летнего ДТ по данной схеме может привести к значительному увеличению «скрытого» конца кипения дизельной фракции в результате заноса высококипящих компонентов. Это может уменьшить срок службы катализаторов гидроочистки дизельной фракции.

Перечисленные недостатки обуславливают необходимость поиска альтернативных путей производства зимнего ДТ. Наиболее логичным, на первый взгляд, является получение зимнего ДТ с помощью изменения технологического режима атмосферной колонны и вывода фракции зимнего ДТ в виде первого бокового погона вместо фракции реактивного топлива (РТ).

Однако серьезным недостатком большинства атмосферных колонн установок АВТ для работы по данной схеме является отсутствие циркуляционного орошения (ЦО) выше точки вывода фракции РТ. Для обеспечения требуемого отбора зимнего ДТ необходимо снижение нагрузки на верхнее ЦО (ниже точки вывода фракции РТ). При этом все тепло паров, не снятое циркуляционным орошением, перерас-

пределяется на систему конденсации паров. На большинстве установок АВТ российских НПЗ для конденсации паров основной атмосферной колонны применяются воздушные и водяные холодильники-конденсаторы. Таким образом, все тепло в итоге рассеивается в атмосферу. Кроме увеличения нагрузки на конденсаторы, следствием уменьшения нагрузки на ЦО также является снижение температуры обессоленной нефти перед отбензинивающей колонной К-1 и повышение нагрузки на печь атмосферного блока, поскольку обессоленная нефть предварительно нагревается теплом ЦО в теплообменниках. Это было подтверждено в ходе опытно-промышленного пробега на установке АВТ-4. Максимально достигнутый отбор зимнего ДТ составил 70% от потенциала. Дальнейшее увеличение отбора невозможно по причине ограниченных возможностей конденсационного оборудования, несмотря на то, что пробег проводили в зимний период.

Таким образом, необходимо проведение организационно-технических мероприятий для выработки зимнего ДТ. Идея вывода ДТ по схеме фракции РТ, как наиболее привлекательная, была доработана. Для обеспечения минимальной нагрузки на конденсационное оборудование требовалось максимально увеличить съем тепла циркуляционными орошениями.

Анализируя профиль парожидкостных нагрузок атмосферной колонны* (рис. 2), можно видеть, что максимальное количество флегмы находится на тарелке отбора ЦО. Контактные устройства в зоне циркуляции практически не участвуют в ректификации, и жидкость на них близка по фракционному составу отбираемому выше дистилляту. Эти два фактора

* Watkins R. N. Petroleum Refinery Distillation. — Houston: Gulf Publishing Company, 1979. — Р. 9.

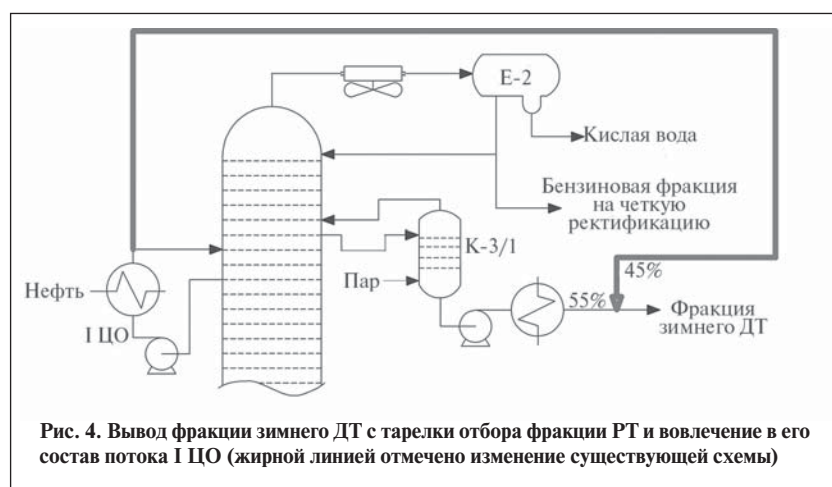
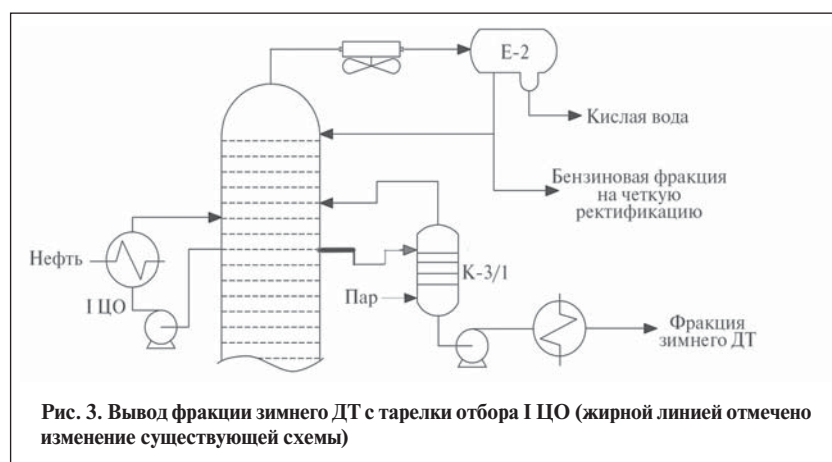


позволяют рассмотреть следующие схемы вывода зимнего ДТ.

1. Вывод зимнего ДТ в полном объеме с тарелки отбора I ЦО через стриппинг К-3/1 для отбора РТ (рис. 3). В этом случае требуется как минимум изменение точки вывода и конфигурации линии перетока фракции РТ в стриппинг К-3/1. Необходимо также удостовериться в:

- пропускной способности линии перетока фракции РТ в стриппинг К-3/1;
- допустимом гидравлическом сопротивлении контактных устройств в зоне ЦО основной колонны и стриппинге К-3/1 вследствие увеличенных нагрузок по жидкости;
- достаточных производительности и напоре насосов (гидравлическом сопротивлении линии) откачки К-3/1;
- эффективности схемы теплообмена и доохлаждения потока зимнего ДТ.

2. Вывод части зимнего ДТ с тарелки отбора фракции РТ через стриппинг К-3/1 и вовлечение в состав зимнего ДТ I ЦО (рис. 4). В данном случае ограничением может стать производительность и напор насосов I ЦО (гидравлическое сопротивление линии), а



Орошение	Расчетная тепловая нагрузка на орошения колонны К-2, Гкал/ч		
	вариант 1 (100% с тарелки отбора I ЦО)	вариант 2 (55% с тарелки отбора РТ + 45% I ЦО)	вариант 3 (100% с тарелки отбора РТ)
Острое	12,1	13,4	16,2
I ЦО	10,0	10,0	6,9
II ЦО	4,5	4,5	4,5

Примечание. Отбор и качество дистиллятов во всех вариантах идентичны.

также температура вспышки этого потока, поскольку он не подвергается отпариванию в стриппинге.

Для проверки осуществимости данных решений были созданы модели в Aspen HYSYS. Результаты расчетов и сравнение их с вариантом работы колонны в режиме отбора фракции зимнего ДТ в полном объеме с тарелки отбора РТ через стриппинг К-3/1 представлены в таблице.

Согласно расчетам, наиболее эффективную выработку зимнего ДТ обеспечивает схема с выводом фракции с тарелки отбора циркуляционного орошения через стриппинг (вариант 1). В этом случае достигается максимальная степень рекуперации тепла паров атмосферной колонны в схеме нагрева нефти теплом I ЦО. Однако для реализации этого варианта требуется останов объекта

на длительный период. Вариант 2, с другой стороны, при отсутствии технологических ограничений может быть реализован без остановки технологического объекта.

Анализ преимуществ и недостатков обеих схем, а также характеристик оборудования установки АВТ-4 позволил рассмотреть модернизацию в два этапа:

- первый этап — реализация на режиме схемы вовлечения I ЦО в состав зимнего ДТ (см. рис. 4);
- второй этап — перенос точки отбора зимнего ДТ на тарелку отбора I ЦО в период капитального ремонт (см. рис. 3). Эксплуатация схемы вовлечения I ЦО в поток зимнего ДТ (см. рис. 4), реализованная на первом этапе, будет продолжена, и количество дистиллята, поступающего в стриппинг, не изменится. Это позволит исключить дополнительные затраты на замену контактных устройств в К-3/1 и реконструкцию всей схемы откачки ДТ из стриппинга. Энергоэффективность данной схемы будет сопоставима с вариантом 1.

Таким образом, модернизация схемы получения зимнего ДТ позволяет решить следующие задачи:

- максимизировать отбор светлых нефтепродуктов в атмосферном блоке;
- снизить нагрузку на вакуумный блок;
- обеспечить высокую степень рекуперации тепла ЦО атмосферной колонны для нагревания нефти и минимизировать нагрузку на конденсационное оборудование;
- обеспечить регламентную температуру вывода фракции зимнего ДТ с установки без изменения схемы теплообмена и исключить необходимость монтажа дополнительного динамического оборудования.

Versions of plant are examined and the optimal winter diesel oil production scheme is chosen based on the AVT-4 plant of OOO LUKOIL-Permnefteorgsintez (Lukoil-Perm Oil and Organic Synthesis Ltd.). This scheme ensures high energy efficiency of the AVT-4 plant as a whole.

Key words: winter diesel oil, circulatory irrigation, stripping section, atmospheric and vacuum crude oil distillation plant (AVT).

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

Экстракционная очистка легких газойлей вторичных процессов переработки нефти

Экстракционной очисткой смеси легких газойлей каталитического крекинга и висбрекинга N,N-диметилформамидом в присутствии гексана получен компонент дизельного топлива и ароматизированный экстракт с высоким содержанием серы. Экстракт можно использовать для производства технического углерода.

Ключевые слова: легкий газойль, каталитический крекинг, висбрекинг, экстракция, N,N-диметилформамид, гексан, дизельное топливо, технический углерод.

Экстракционной очисткой легкого газойля замедленного коксования N,N-диметилформамидом (ДМФА) можно получить компонент дизельного топлива и ароматизированный экстракт с высоким содержанием серы. Последний может использоваться для производства технического углерода [1, 2].

Легкий газойль каталитического крекинга отличается от газойля замедленного коксования более высокими содержанием ароматических углеводородов (50–85% мас.) и плотностью [3], что осложняет выбор эффективных экстрагентов для получения компонента дизельного топлива из этого сырья. Так, при оптимальных параметрах процесса выход рафината при 11-ступенчатой экстракционной очистке легкого газойля каталитического крекинга, содержащего ароматических углеводородов около 73% мас. и полученного с Новоуфимского НПЗ, составил всего 11% мас. [4]. Это обусловлено не только высоким содержанием в сырье нежелательных для дизельного топлива компонентов, но и недостаточно высокой селективностью смешанного экстрагента ацетон —

изопропиловый спирт — вода при объемном соотношении компонентов 50:40:10. Добавление к экстрагенту нитроксильных радикалов (2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил или 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксил) в количестве до 1% мас. незначительно повышает селективность экстракции и выход рафината с содержанием ароматических углеводородов 30% об.

Для увеличения выхода рафината — компонента дизельного топлива — мы использовали более эффективную экстракционную систему ДМФА — гексан. В качестве сырья использовали смесь легких газойлей каталитического крекинга (ОАО «ТАИФ-НК», г. Нижнекамск) и висбрекинга (ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка», г. Ухта) в массовом отношении 3:7. Характеристики легких газойлей, смесового сырья и кубового остатка, полученного после отгонки из смеси газойлей бензиновой фракции н.к.—175°C, приведены в табл. 1. При отгонке выход бензиновой фракции с показателем преломления $n_D^{20} = 1,4468$, плотностью 828 кг/м³, содержанием сульфидирующихся 31% мас. соста-

вил 4,5% об. Полученный кубовый остаток использовали в качестве сырья экстракционной очистки.

ДМФА по сравнению с ацетоном и низшими алифатическими спиртами характеризуется значительно более высокой селективностью по отношению к ароматическим углеводородам [5]. Использование экстракционной гетерогенной системы, содержащей кроме полярного экстрагента неполярный растворитель (пентан, гексан или пентан-гексановую фракцию), обеспечивает дополнительное повышение селективности по отношению к ароматическим углеводородам, увеличение коэффициентов разделения и разности плотностей экстрактной и рафинатной фаз с повышением скорости их расслаивания [6, 7].

Цель данной работы — получение из сравнительно малоценных легких газойлей вторичных процессов переработки нефти осветленного рафината с пониженным содержанием смол, ароматических углеводородов, гетероатомных соединений, который может использоваться как компонент дизельного топлива, а также ароматизированного экстракта с высокими содержанием

Таблица 1

Показатели	Легкий газойль с установки		Смесевое сырье	Отбензиненное смесевое сырье
	каталитического крекинга в ОАО «ТАИФ-НК»	висбрекинга в ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка»		
Стандартная разгонка, °С:				
н.к.	110	130	130	160
10%	230	172	176	178
20	240	183	193	194
30	245	196	207	209
40	255	211	224	226
50	263	228	242	244
60	272	246	255	255
70	281	273	270	271
80	295	292	287	288
90	315	—	310	310
Плотность, кг/м³	970	822	866	868
Показатель преломления n_D^{20}	1,5730	1,4648	1,4892	1,4912
Вязкость при 20°С, мм²/с	4,56	2,82	3,02	3,20
Содержание				
сульфирующихся				
% об.	82,0	21,5	41,9	—
% мас.	84,0	23,9	0,78	42,3
серы, % мас.	1,35	0,53	0,78	0,81
Цветность				
балл	XXVII	XXVIII	XXVIII	XXXII
мг I ₂ /100 г	1100	1400	1400	1800
Цетановый индекс	18,6	46,4	35,9	36,3
Индекс корреляции	95,1	31,4	—	—
Характеризующий фактор	10,2	11,8	11,2	11,2

серы, плотностью и индексом корреляции — сырья для производства технического углерода.

Технологические параметры опытов по экстракционной очистке отбензиненной смеси легких газойлей приведены в табл. 2. Для пятиступенчатой противоточной экстракции в системе делительных воронок по классической схеме [8] использовали безводный ДМФА, так как добавление к экстрагенту воды приводит к резкому снижению его растворяющей способности и повышает опасность гидролиза ДМФА при его регенерации из равновесных фаз ректификацией. Выбранная температура процесса была минимальной, при которой возможно использование воды в качестве хладагента. Повышение температуры экстракции привело бы к снижению селективности и концентрации ароматических

углеводородов в экстракте и ухудшению его качества с точки зрения сырья для производства технического углерода. Из аналогичных соображений, а также для уменьшения эксплуатационных затрат отношение ДМФА : сырье принято невысоким — значительно меньшим по сравнению с оптимальной объемной кратностью экстрагента к легкому газойлю каталитического кре-

кинга (4:1), принятой в работе [4]. Отношение ДМФА : сырье несколько выше принятого в работе [2] при очистке легкого газойля замедленного коксования, так как проведение экстракции в присутствии неполярного растворителя повышает селективность разделения, но требует повышенного расхода полярного экстрагента для обеспечения требуемого качества рафината.

Таблица 2

Показатели	Опыт	
	1	2
Число ступеней экстракции	5	5
Температура, °С	40	40
Массовое отношение		
ДМФА : сырье	0,75:1	0,5:1
гексан : сырье	0,25:1	0,17:1
Объемное отношение		
ДМФА : сырье	0,68:1	0,45:1
гексан : сырье	0,35:1	0,24:1

Таблица 3

Компоненты	Приход		Расход			
	масса, г	% мас.	рафинатная фаза		экстрактная фаза	
			масса, г	% мас.	масса, г	% мас.
Углеводороды	100	59,9	62,4	78,5	37,6	43,0
ДМФА	50	29,9	6,1	7,7	43,9	50,2
Гексан	17	10,2	11,0	13,8	6,0	6,8
Всего	167	100	79,5	100	87,5	100

В табл. 3 приведен материальный баланс процесса экстракционной очистки отбензиненного смесового сырья при параметрах опыта 2 (см. табл. 2). Большая часть ДМФА концентрируется в экстрактной фазе и способствует переходу в нее ароматических углеводородов, смол и гетероатомных соединений. Гексан концентрируется в рафинатной фазе. Благодаря его селективности по отношению к парафинонафтеновым углеводородам, их содержание в экстрактной фазе снижается. Вместо парафинонафтеновых углеводородов C_{10+} ,

содержащихся в сырье, в экстрактную фазу частично переходит гексан, более растворимый в ДМФА. Критические температуры растворения парафинов в ДМФА, °С: гексан — 64,75, декан — 84,85, гексадекан — 112,05 [9].

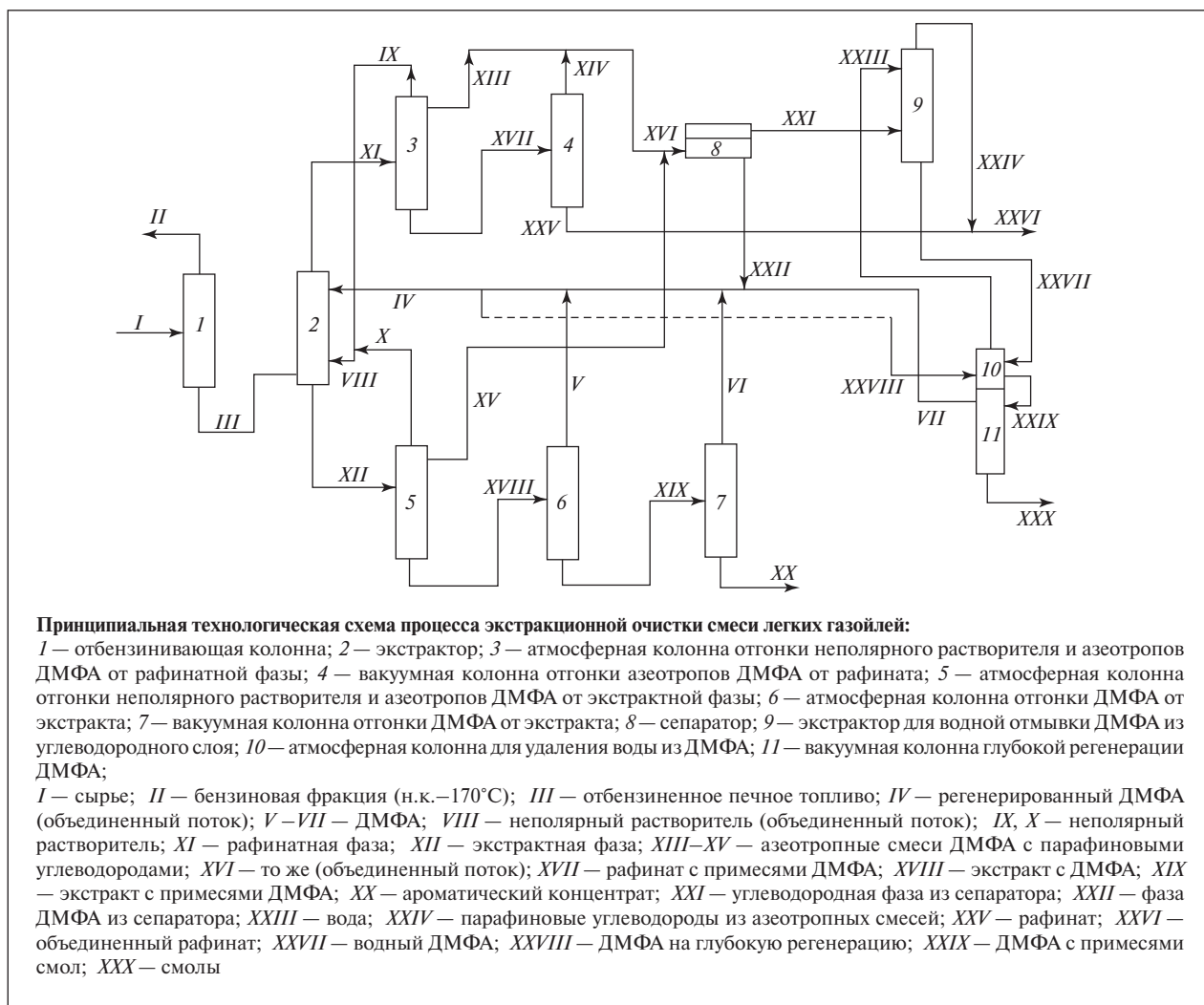
Гексан легко отгоняется из экстрактной фазы. Затем из экстрактной фазы на ректификационной колонке эффективностью 20 теоретических тарелок отгоняли фракцию с температурой конца кипения 150°С — азеотропные смеси ДМФА с парафиновыми углеводородами $C_{10}-C_{14}$. Далее при атмосферном давлении из

остатка отгоняли основную часть ДМФА до температуры в кипяильнике 180°С. Оставшееся небольшое количество ДМФА отгоняли под вакуумом с получением остатка — ароматизированного экстракта с высоким содержанием серы.

Из рафинатной фазы отгоняли гексан. Затем ректификацией отделяли ДМФА в виде азеотропных смесей с относительно низкокипящими парафиновыми углеводородами, получая в остатке рафинат. Из азеотропных смесей, выделенных из экстрактной и рафинатной фаз, после охлаждения

Таблица 4

Наименование	Опыт			
	1		2	
	объединенный рафинат	экстракт	объединенный рафинат	экстракт
Выход, % мас.	59,5	40,5	66,5	33,5
Стандартная разгонка, °С				
н.к.	110		110	
10%	180		181	
20	195		197	
30	211		213	
40	227		227	
50	240		241	
60	252		253	
Показатель преломления n_D^{20}	1,4585	—	1,4619	—
Плотность при 20°С, кг/м³	811	952	820	963
Вязкость при 20°С, мм²/с	2,65	4,78	2,73	5,25
Содержание				
сульфирующих				
% об.	19	—	22	—
% мас.	20,6	75,2	23,6	76,6
серы, % мас.	0,38	1,44	0,50	1,42
Степень извлечения, % мас.				
сульфирующих	—	74,2	—	60,7
серосодержащих соединений	—	72,1	—	58,9
Цетановый индекс	53,1	—	51,1	—
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	—	—	—	0,73
Цветность				
балл	I	XXXIV	I	XXXIV
мг I ₂ /100 г	20	>2400	20	>2400



выделяли углеводородный слой, от которого дистиллированной водой отмывали примеси ДМФА. Полученные углеводородные фазы объединяли с рафинатом. Таким образом, благодаря автоазеотропной ректификации при регенерации ДМФА из экстракционной фазы выход объединенного рафината повышается, возрастает содержание ароматических углеводородов в ароматическом концентрате (остатке отгонки из экстракционной фазы азеотропов и ДМФА) по сравнению с экстрактом. Выход и характеристики объединенного рафината и экстракта, полученных в опытах 1 и 2, представлены в табл. 4.

В результате экстракционной очистки отбензиненной смеси легких газойлей получены ра-

финаты, содержание сульфидирующих соединений и серы в которых по сравнению с сырьем меньше более чем в два раза, цетановый индекс значительно выше, цвет — светло-желтый, остается неизменным в течение 6 мес.

Ароматический концентрат характеризуется по сравнению с сырьем значительно большей плотностью и содержанием сульфидирующих (в основном ароматических углеводородов), что позволит использовать его в качестве компонента сырья для производства технического углерода.

Принципиальная технологическая схема процесса экстракционной очистки смеси легких газойлей (см. рисунок) соответствует описанной выше экспе-

риментальной методике. В схеме предусмотрена отгонка промывной воды от ДМФА в атмосферной колонне 10, а также вакуумная колонна 11 для регенерации части циркулирующего в системе ДМФА от высокомолекулярных примесей и смол. Подобная схема удаления воды и глубокой регенерации экстрагентов применяется, например, на установках экстракции ароматических углеводородов из риформата [10].

Расход и состав материальных потоков, указанных на технологической схеме, приведены в табл. 5. Состав некоторых потоков несколько идеализирован. Например, в потоке IV регенерированного ДМФА может содержаться небольшое количество гексана и компонентов сырья.

Таблица 5

Номер потока (см. рисунок)	Расход, % мас. на сырье	Состав потока, % мас.				
		парафино-нафтеновые углеводороды	сульфирующиеся	ДМФА	гексан	вода
I	103,7	58,05	41,95	—	—	—
II	3,7	70,27	29,73	—	—	—
III	100	57,70	42,30	—	—	—
IV	75,008	—	—	100	—	—
V	63,185	—	—	100	—	—
VI	1,11	—	—	100	—	—
VII	0,05	—	—	100	—	—
VIII	25	—	—	—	100	—
IX	15,9	—	—	—	100	—
X	9,1	—	—	—	100	—
XI	77,503	57,93	15,35	6,20	20,52	—
XII	122,505	10,45	24,82	57,31	7,43	—
XIII	4,7	17,02	—	82,98	—	—
XIV	1,1	18,18	—	81,82	—	—
XV	9,4	37,23	—	62,77	—	—
XVI	15,2	29,61	—	70,39	—	—
XVII	56,903	77,50	20,91	1,59	—	—
XVIII	104,005	8,94	29,23	61,83	—	—
XIX	40,82	22,78	74,47	2,74	—	—
XX	39,71	23,42	76,56	0,025	—	—
XXI	4,55	98,90	—	1,10	—	—
XXII	10,7	—	—	100	—	—
XXIII	0,1	—	—	—	—	100
XXIV	3,7	100	—	—	—	—
XXV	55,803	78,670	21,325	0,005	—	—
XXVI	59,503	79,996	19,999	0,005	—	—
XXVII	0,15	—	—	33,33	—	66,67
XXIX	0,05	—	—	100	—	—

Примечание. Расход потока XXVIII составляет 1/168 от объема системы, в которой циркулирует ДМФА.
Количество образующихся смол (поток XXX) зависит от содержания в сырье легко полимеризующихся компонентов.

Незначительные потери ДМФА. Эти показатели необходимо уточнить при эксплуатации промышленной установки экстракционной.

Diesel oil component and aromatized extract with a high sulfur content have been obtained by extraction purification of mixtures of catcracking and visbreaking light gas oils using N,N-dimethyl formamide in the presence of hexane. The extract can be used for production of technical-grade carbon.

Key words: light gas oil, catcracking, visbreaking, extraction, N,N-dimethyl formamide, hexane, diesel oil, technical-grade carbon.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л. и др. — ХТТМ. — 2011. — № 2. — С. 35–38.
2. Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л. и др. — Там же. — № 5. — С. 39–43.
3. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А., Курганов В. М. и др. — Там же. — 1996. — № 2. — С. 14–15.
4. Самигуллин Г. Х. — Автореф. канд. дисс. — Уфа: УГНТУ, 1994.
5. Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. — СПб.: Химиздат, 2008. — 736 с.
6. Гайле А. А., Кайфаджян Е. А., Семенова Л. В. и др. — Журнал прикладной химии. — 1998. — Т. 71. — № 12. — С. 2002–2007.
7. Гайле А. А., Залищевский Г. Д., Варшавский О. М. и др. — Там же. — 2001. — Т. 74. — № 5. — С. 838–842.
8. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. — М.: ИЛ, 1962. — 258 с.
9. Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W. et. al. Data of Selective Solvents: DMFA — NMC — NMP. — Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1989. — 360 p.
10. Гайле А. А., Сомов В. Е., Варшавский О. М. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок: Справочник. — СПб.: Химиздат, 2000. — 544 с.

Йинцинъ Ву, Юнли Ван, Тяньчжу Лэй, Цзян Чан, Янцинъ Ся
Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Science

К вопросу о возможном происхождении высокомолекулярных *n*-алкан-2-онов в юрских битумоидах бассейна Сихуань на юго-западе Китая

*Методом газовой хромато-масс-спектрометрии исследованы жидкие экстракты двух битумоидов Китая. Экстракты содержали *n*-алкан-2-оны состава C_{25} – C_{35} , причем в экстракте битумоида Янба (YB) преобладали соединения с нечетным числом атомов углерода, а в экстракте образца Пэнлай (PL) содержались исключительно соединения с нечетным числом атомов углерода. Выдвинута гипотеза о происхождении *n*-алкан-2-онов с нечетным числом атомов углерода в результате деструкции солей жирных кислот, содержащих на один атом углерода меньше, с образованием метильных и карбонильных радикалов. Последние затем взаимодействуют между собой. Распределение *n*-алкан-2-онов по числу атомов углерода позволяет идентифицировать органическое вещество осадочных пород, из которого образовались соли жирных кислот.*

Ключевые слова: *n*-алкан-2-оны, битумоид, происхождение, соли жирных кислот, деструкция.

Присутствие *n*-алкан-2-онов подтверждено в морских и озерных отложениях, почвах, торфе и битумоидах [1–8]. Однако происхождение этих широко распространенных соединений остается до конца невыясненным, поскольку они обнаружены в разных породах, ввиду чего сложно предложить единую гипотезу их образования. Среди обнаруженных *n*-алкан-2-онов, как правило, преобладают соединения с нечетным числом атомов углерода. Наиболее вероятно, их источником является микробиологическое вещество [9, 10]. *n*-Алкан-2-оны также были обнаружены в липидных фракциях, экстрагированных из рассеянного вещества [11]. Считается, что *n*-алкан-2-оны с числом атомов углерода более 25 и преобладанием гомологов с нечетным числом атомов углерода произошли в результате окисления растительного воска, а *n*-алкан-2-оны с числом атомов углерода менее 25 без преобладания соединений с четным или нечетным числом атомов углерода — из антропогенных

источников. В работе [12] описывается возможное происхождение алифатических (линейных и изопреноидных) и трициклических терпанметилкетонов, содержащихся в тасманийских битумоидах. Полагается, что *n*-алкан-2-оны произошли в результате β -окисления соответствующих углеводородов в процессе преобразования осадочных пород.

Авторы работы [13] считают, что распределение *n*-алкан-2-онов по числу атомов углерода может использоваться для идентификации морского органического вещества в прибрежных районах. Авторы работы [14] предлагают рассматривать длинноцепочечные *n*-алкан-2-оны как биомаркеры в сфагновых торфяных пресноводных системах. В дополнение, обнаружено, что среди гомологов с нечетным числом атомов углерода преобладают *n*-алкан-2-оны C_{27} и C_{29} . Сходство распределения *n*-алкан-2-онов с распределением терригенных *n*-алканов позволило некоторым авторам предположить, что источником образования *n*-алкан-2-онов является микробиологическое окисление

n-алканов, а β -окисление жирных кислот с последующим декарбоксилированием — альтернативный путь образования *n*-алкан-2-онов [10, 15, 16].

Хотя в некоторых работах установлена взаимосвязь между распределением *n*-алкан-2-онов, *n*-алканов и жирных кислот, эта взаимосвязь не всегда столь очевидна, чтобы установить последовательности прекурсор → продукт между этими соединениями [17]. Причинами аналогичного распределения указанных соединений могут быть различные диагенетические процессы. Считается также, что когда *n*-алканы образовались в результате микробиологического окисления вещества перед его накоплением в слое осадочных пород, они имели распределение, близкое распределению *n*-алкан-2-онов, которое обычно наблюдается, когда в осадочных породах одновременно содержится вещество водорослей и высших растений [17]. В более поздних работах [18, 19] сообщается об обнаружении *n*-алкан-2-онов в биомассе высших растений и фитопланктона.

Независимо от происхождения, *n*-алкан-2-оны повсеместно встречаются в водной среде. Аналогичное распределение гомологов по числу атомов углерода характерно для осадочных пород, образованных веществом высших растений или микробиологическим веществом. Цель настоящей работы — исследование *n*-алкан-2-онов C_{25} – C_{35} с преобладанием гомологов C_{29} , обнаруженных в битумоидах бассейна Сихуань, и выявление источников и механизма их образования.

Бассейн Сихуань расположен на юго-западе Китая и развивался на поверхности докембрийских метаморфических пород. Это ромбовидный осадочный бассейн на платформе Янцзы. Бассейн имеет площадь 190 тыс. км², заполнен на глубину 8000–12 000 м синими и среднетриасовыми морскими карбонатами, а также верхнетриасовыми и эоценовыми неморскими обломочными породами. Образцы битумоидов YB и PL были получены из двух скважин, расположенных в триасовом морском карбонатном коллекторе бассейна Сихуань. Характеристики этого бассейна изучались десятилетиями, когда в центре бассейна производился отбор проб [20–22].

Подготовка образцов. Силикагель и хлопковое волокно за 24 ч до проведения экспериментов промывали в аппарате Сокслета смесью метанола и ацетона (9:1), а затем дважды дихлорметаном. Всю стеклянную посуду последовательно промывали моющим средством, водой, хромовой кислотой и бидистиллированной водой, после чего прокаливали при 500°C в течение 24 ч. Кварцевые фильтры перед использованием прокаливали при 500°C в течение 6 ч для удаления адсорбированных органических соединений. Фильтры хранили в пакетах из алюминиевой фольги. Органические растворители

перед использованием дважды перегоняли. Фильтровальную бумагу перед использованием промывали в аппарате Сокслета дихлорметаном.

Исследуемые образцы битумоидов экстрагировали в аппарате Сокслета смесью хлороформа и метанола (93:7) в течение 76 ч, после чего экстракты разделяли на углеводородную, кетон-эфир-ароматическую, полярную и кислотную фракции согласно установленной методике [7]. Компоненты экстрактов идентифицировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Спектры метилкетонов относили путем сравнения с литературными данными и по наличию перегруппировки Мак-Лафферти при значении $m/z = 58$ [16].

Хромато-масс-спектрометрию проводили с использованием газового хроматографа Hewlett-Packard 6890, соединенного с масс-селективным детектором Hewlett-

Packard 5973. Использовали капиллярную колонку HP-5 (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, толщина пленки — 0,25 мкм). Программирование температуры: повышение от 80 до 280°C со скоростью 3 град./мин, продолжительность начальной и конечной выдержки — соответственно 1 и 30 мин. В качестве газа-носителя использовали гелий, подаваемый с линейной скоростью 28 см/с. Дозатор работал при постоянном расходе — 0,9 мл/мин. Параметры работы масс-селективного детектора: энергия ионизации — 70 эВ, температура источника ионов — 230°C, потенциал электронного умножителя — 1800 В, диапазон массовых чисел — 35–550 дальтон.

Наличие и распределение *n*-алкан-2-онов. Распределение *n*-алкан-2-онов изучали, анализируя фрагментарные ионы $m/z = 58$ (рис. 1, а). *n*-Алкан-2-оны идентифицировали посред-

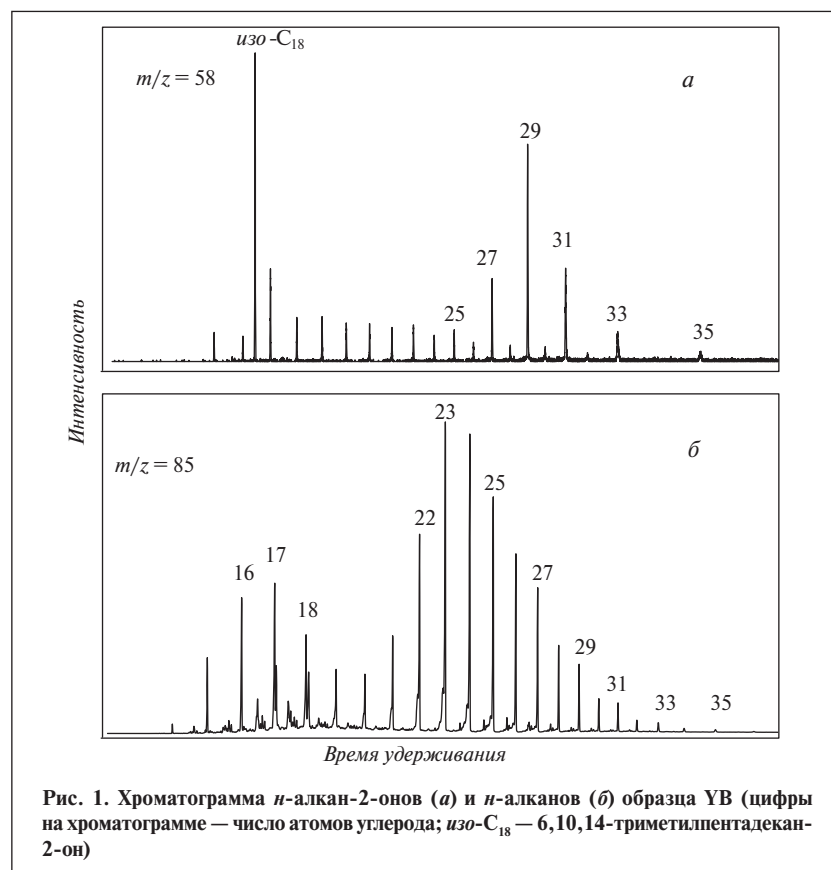
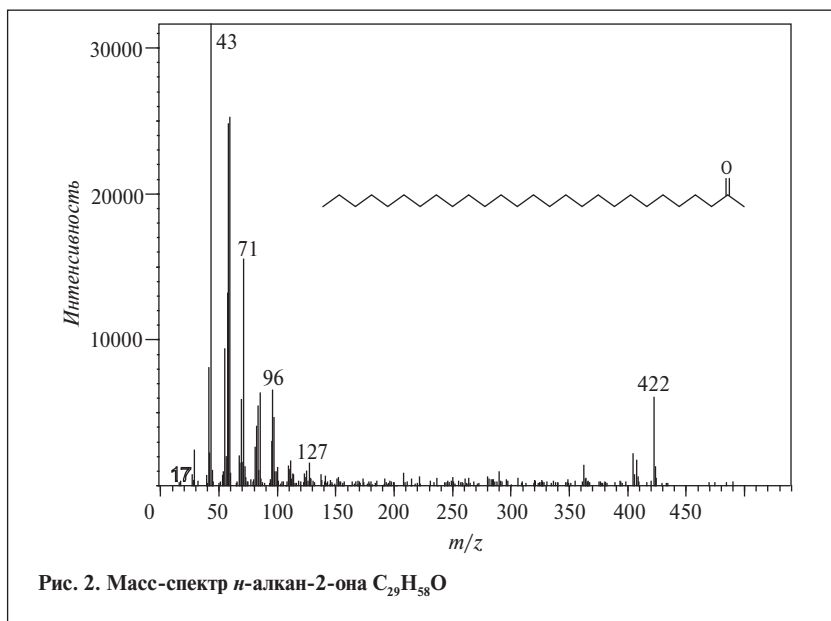


Рис. 1. Хроматограмма *n*-алкан-2-онов (а) и *n*-алканов (б) образца YB (цифры на хроматограмме — число атомов углерода; *изо*- C_{18} — 6,10,14-триметилпентадекан-2-он)

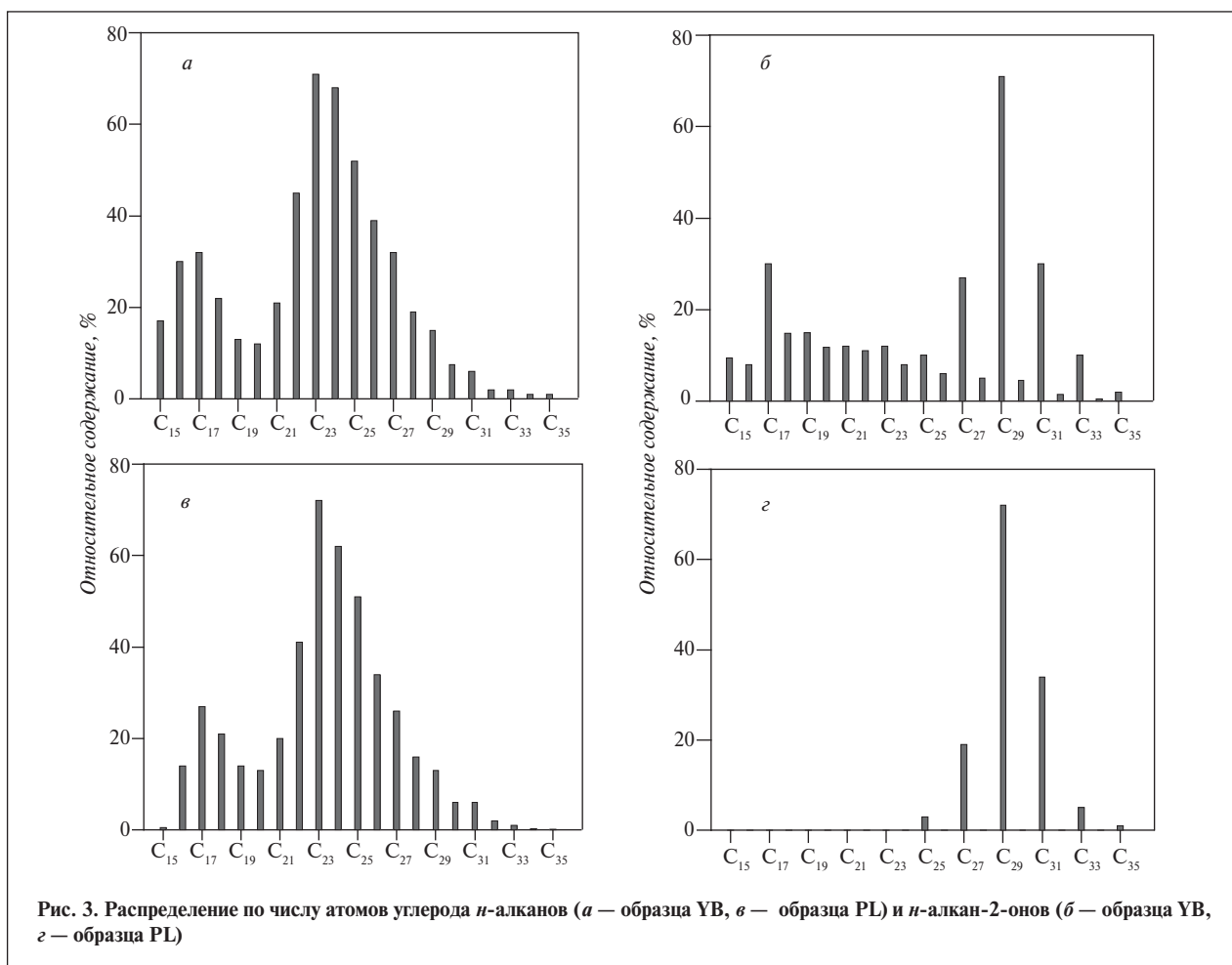


ством сравнения масс-спектров (рис. 2) и индексов удерживания с литературными данными [23, 24]. В образце УВ присутствуют

n-алкан-2-оны C_{15} – C_{35} . Для этого образца характерно бимодальное распределение *n*-алкан-2-онов по числу атомов углерода (рис. 1, а и

рис. 3, б). Соединения с короткой цепью представлены гомологами C_{15} – C_{24} с преобладанием гомолога C_{17} , причем значительного преобладания гомологов с нечетным числом атомов углерода не наблюдается. Однако длинноцепочечные гомологи C_{25} – C_{35} характеризуются заметным преобладанием соединений с нечетным числом атомов углерода и гомолога C_{29} .

В образце PL присутствуют лишь *n*-алкан-2-оны C_{25} – C_{35} , гомологи с более короткой цепью не определяются. Для этого образца характерно унимодальное распределение гомологов по числу атомов углерода (рис. 3, г). Среди *n*-алкан-2-онов C_{25} – C_{35} этого образца преобладает гомолог C_{29} . Для *n*-Алкан-2-онов C_{25} – C_{35} образца PL характерно преобладание гомологов с нечетным числом



атомов углерода, тогда как для *n*-алкан-2-онов C₁₅–C₃₅ образца УВ не характерно преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода.

n-Алкан-2-оны — продукты преобразования солей жирных кислот. Считается, что *n*-алкан-2-оны играют решающую роль в биогеохимическом круговороте растворенного органического вещества. Однако источники образования *n*-алкан-2-онов и механизм этих процессов мало изучены. В последние годы гомологические ряды *n*-алкан-2-онов были обособлены от многочисленных соединений осадочных пород, включая морские и озерные отложения, почвы и торф [25, 26]. Метилкетоны содержатся в растениях, но ни один из *n*-алкан-2-онов с числом атомов углерода более 13 не был обнаружен в составе растений [27]. Многие насекомые вырабатывают метилкетоны с числом атомов углерода менее 13 в пахучих железах в виде кутикулярного воска, однако длинноцепочечные кетоны не содержатся в кутикулярном воске [27]. Многие таксоны бактерий также вырабатывают метилкетоны в процессе метаболизма жирных кислот [28], жирных спиртов [29] и алканов [27]. Аналогично, многие таксоны грибов вырабатывают метилкетоны в процессе последовательного биоокисления [27]. Однако в ходе экспериментов с использованием алканов или жирных кислот в качестве субстратов метилкетоны с числом атомов углерода более 13 в продуктах метаболизма грибов и бактерий обнаружены не были [27, 30, 31].

Авторы работ [15, 16, 32] связывают близкое сходство распределения *n*-алкан-2-онов и *n*-алканов с образованием *n*-алкан-2-онов в результате микробиологического окисления *n*-алканов и β-окисления жирных кислот с последующим декарбоксилиро-

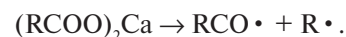
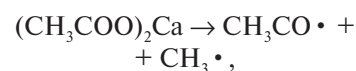
ванием. Однако распределение *n*-алканов (рис. 1, б; рис. 3, а и в) в исследованных нами образцах (преобладает *n*-алкан C₂₃) не совпадает с распределением *n*-алкан-2-онов. В гомологическом ряду *n*-алканов преобладания гомологов с нечетным числом атомов углерода не наблюдается, что свидетельствует о том, что *n*-алканы не являются прекурсорами *n*-алкан-2-онов [13]. Кроме того, биоразложение *n*-алканов ингибируется высокой температурой, низкой соленостью среды и недостатком кислорода [16]. Перечисленные факторы имеют место в бассейне, из которого происходят исследуемые образцы, следовательно, микробиологическим превращением *n*-алканов в *n*-алкан-2-оны можно пренебречь. Таким образом, реакции преобразования линейных жирных кислот и линейных жирных спиртов могут являться одним из возможных путей образования кетонов, содержащихся в исследуемых образцах, но роль этих реакций незначительна.

Авторы работы [15] полагают, что *n*-алкан-2-оны образовались при микробиологическом разложении соответствующих *n*-алканов. Другие исследователи [1] считают, что *n*-алкан-2-оны являются продуктами быстрого термического преобразования органического вещества. *n*-Алкан-2-оны морских отложений могли образоваться в результате β-окисления углеводородов в процессе преобразования отложений.

По результатам проведенных экспериментов [33] мы предположили, что *n*-алкан-2-оны могли образоваться из солей органических кислот. В работе [33] посредством моделирующего эксперимента были изучены характеристики термического преобразования солей органических кислот. Показано, что термическое преобразование

солей органических кислот ведет к образованию *n*-алкан-2-онов. В образцах УВ и PL в большом количестве содержатся *n*-алкан-2-оны, но кетоны с атомом кислорода при 3, 4, 5 и других атомах углерода обнаружены не были. В этой связи, можно заключить, что *n*-алкан-2-оны юрского битумоида могли образоваться из солей органических кислот.

Механизм образования n-алкан-2-онов из солей органических кислот. Можно предположить, что важнейшей стадией преобразования солей органических кислот в *n*-алкан-2-оны является образование карбонильных и метильных радикалов. Это предположение подтверждается результатами экспериментов [33]. На первой стадии происходит разложение солей органических кислот с образованием, в том числе, метильных и карбонильных радикалов:



После этого алкильные радикалы взаимодействуют с карбонильными:



Регуляторами роста цепи являются метильные и карбонильные радикалы, в результате взаимодействия которых образуются первичные продукты реакции — *n*-алкан-2-оны. Другими словами, ключевой стадией процесса образования *n*-алкан-2-онов является формирование карбонильных радикалов из солей органических кислот.

Хотя соли органических кислот представляли собой небольшую часть растворенного органического вещества, они проявляли высокую активность в геохимических превращениях осадочных пород, поэтому их присутствием

в этих породах нельзя пренебречь. Дальнейшие исследования процессов превращения солей органических кислот помогут в изучении биогеохимического круговорота растворенного органического вещества. В дополнение, необходимы новые исследования *n*-алкан-2-онов, содержащихся в различных породах, и изучение

превращений источников их образования.

Авторы выражают благодарность профессору Чжунинь Чжан за предоставление образцов, инженеру Ваньжен Дин за помощь в проведении экспериментов по экстракции фракций углеводородов. Работа выполнена при под-

держке программы приоритетных исследований Академии наук Китая (гранты 2012CB214701, «973» XDA05120204), инновационной программы Академии наук Китая (гранты KZCX2-EW-104, KZCX2-YW-Q05-05, KZCX2-YW-104) и Национального фонда естественных наук (гранты 41172169, 40643016, 40672123).

Liquid extracts of two Sichuan (China) bitumens have been systematically analyzed using gas chromatography and mass spectrometry. These extracts contain C₂₅–C₃₅ n-alkan-2-ones having compounds with predominantly odd number of carbon atoms in Yangba (YB) specimen extracts and with exclusively odd number of carbon atoms in the Penglai (PL) specimen extracts. n-Alkan-2-ones with odd-numbered carbon atoms are proposed to have originated due to schizolysis (breakdown) of fatty acid salts lacking one carbon atom with formation of methyl and carbonyl radicals and subsequent interaction between the latter. The distribution of n-alka-2-nones by carbon atom numbers can be used to identify in sedimentary rocks the organic matter, from which the fatty acid salts were formed.

Key words: *n*-alka-2-nones, bitumen, origin, fatty acid salts, schizolysis.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leif R. N., Simoneit B. R. T. — Org. Geochem. — 1995. — V. 23. — P. 889–904.
2. Azevedo D. A., Aquino Neto F. R., Simoneit B. R. T. — Ibid. — 1998. — V. 28. — P. 289–295.
3. Wilkes H., Disko U., Horsfield B. — Ibid. — V. 29. — P. 107–117.
4. Xu L., Reddy C. M., Farrington J. W. et al. — Ibid. — 2001. — V. 32. — P. 633–645.
5. Tuo J. C., Li Q. — Appl. Geochem. — 2005. — V. 20. — P. 553–568.
6. Bai Y., Fang X. M., Wang Y. L. et al. — Org. Geochem. — 2006. — V. 37. — P. 860–869.
7. Nichols J. E., Huang Y. S. — Ibid. — 2007. — V. 38. — P. 1972–1976.
8. Jansen B., Nierop K. G. J. — Ibid. — 2009. — V. 40. — P. 61–69.
9. Cranwell P. A. — Chem. Geol. — 1977. — V. 20. — P. 205–211.
10. Albaiges J., Algaba J., Grimalt J. — Org. Geochem. — 1984. — V. 6. — P. 223–236.
11. Simoneit B. R. T. — Int. J. Environ. Anal. Chem. — 1985. — V. 22. — P. 203–233.
12. Azevedo D. A., Andre Zinu C. J., Aquino Neto F. R. et al. — Org. Geochem. — 2001. — V. 32. — P. 443–448.
13. Hernandez M. E., Mead R., Peralba M. C. et al. — Ibid. — P. 21–32.
14. Baas M., Pancost R., van Geel B. et al. — Ibid. — 2000. — V. 31. — P. 535–541.
15. Cranwell P. A., Eglinton G., Robinson N. — Ibid. — 1987. — V. 11. — P. 513–527.
16. Lehtonen K., Ketola M. — Ibid. — 1990. — V. 15. — P. 275–280.
17. Volkman J. K., Johns R. B., Gillan F. T. et al. — Geochim. Cosmochim. Acta. — 1980. — V. 44. — P. 1133–1143.
18. Rieley G., Collier R. J., Jones D. M. et al. — Org. Geochem. — 1991. — V. 17. — P. 901–912.
19. Qu W., Dickman M., Sumin W. et al. — Hydrobiologia. — 1999. — V. 397. — P. 149–154.
20. Li J., Xie Z. Y., Dai J. X. et al. — Org. Geochem. — 2005. — V. 36. — P. 1703–1716.
21. Zhu Y. M., Hao F., Zou H. Y. et al. — Ibid. — 2007. — V. 38. — P. 1884–1896.
22. Wei G. Q., Chen G. S., Du S. M. et al. — Mar. Petr. G. — 2008. — V. 25. — P. 371–386.
23. Ikan R., Baedecke M. J., Kaplan I. R. — Nature. — 1973. — V. 244. — P. 154–155.
24. George S. C., Jardine D. R. — Org. Geochem. — 1994. — V. 21. — P. 829–839.
25. Cranwell P. A. — Ibid. — 1981. — V. 3. — P. 79–89.
26. Jaffe R., Elisme T., Cabrera A. C. — Ibid. — 1996. — V. 25. — P. 9–17.
27. Forney F. W., Markovets A. J. — J. Lipid Res. — 1971. — V. 12. — P. 383–395.
28. Lawrence R. C. — J. Gen. Microbiol. — 1966. — V. 46. — P. 65–76.
29. Hou C. T., Patel R., Laskin A. I. et al. — Appl. Environ. Microbiol. — 1983. — V. 46. — P. 178–184.
30. Morrison R. I., Bick W. — Chem. Ind. — 1966. — V. 14. — P. 596–597.
31. Fan T. Y., Hwang D. H., Kinsella J. E. — J. Agric. Food. Chem. — 1976. — V. 24. — P. 443–448.
32. Volkman J. K., Gillan F. T., Johns R. B. et al. — Cosmochim. Acta. — 1981. — V. 45. — P. 1817–1828.
33. Lei T. Z., Xia Y. Q., Zheng J. J. et al. — J. Min. Petrology. — 2009. — V. 29. — P. 84–87 [in Chinese].

Фушен Чжан, Цзинь Оуян, Синьтун Ма,
Хуайбинь Чжан, Дэвэй Ван, Синьфан Фэн

Oilfield Chemistry Key Laboratory, CNPC (Research Institute
of Petroleum Exploration and Development, PetroChina),
East China University of Science and Technology (Shanghai),
Jinzhou Oil Production, Liaohe Oilfield Company, PetroChina (China)

Повышение нефтеотдачи коллекторов с тяжелой нефтью с помощью вытесняющего агента

Для коллекторов с тяжелой нефтью разработан нефтевытесняющий агент, состоящий из неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ и стабилизаторов эмульсии. Как показывают результаты экспериментов, предложенный вытесняющий агент увеличивает нефтеотдачу более чем на 20% по сравнению с заводнением водой, при этом добываемую эмульсию легко разделить. Описан механизм действия вытесняющего агента.

Ключевые слова: вытесняющий агент, механизм, нефтеотдача, вязкость, поверхностное натяжение, краевой угол смачивания.

Запасы тяжелых нефтей составляют порядка 70% суммарных мировых запасов нефти [1]. В Китае запасы тяжелых нефтей на суше составляют около 20% всех запасов нефти. Высокое содержание смол и асфальтенов в тяжелых нефтях обуславливает их высокие вязкость и плотность, поэтому добыча и транспортировка таких нефтей сопряжены со значительными трудностями. Для добычи тяжелых нефтей применяют нагнетание пара и легких нефтепродуктов в скважины [2]. Однако эти методы неэкономичны ввиду большого расхода топлива и легких нефтепродуктов, огромных тепловых потерь. В этой связи разрабатывать неглубоко залегающие месторождения тяжелых нефтей термическими методами экономически неоправданно.

Разработка неглубоко залегающих месторождений тяжелых нефтей с помощью заводнения водой обеспечивает дополнительную добычу лишь 5–10% нефти от ее начальных запасов [3]. Основными причинами низкой нефтеотдачи при заводнении водой являются:

- высокая вязкость нефти, т. е. низкая подвижность, в результате чего происходит образование языков обводнения; тяжелая нефть оказывается захваченной в порах породы [4];
- значительная гетерогенность коллектора: проницаемость верхних и нижних слоев, а также в пределах одного слоя заметно различается.

Совместное влияние перечисленных факторов приводит к выраженному образованию языков обводнения и снижению эффективности заводнения водой.

Снижение вязкости имеет важное значение для добычи и транспортировки тяжелых нефтей [5, 6]. Однако эффективность реагента, снижающего вязкость, в большой степени зависит от физических свойств тяжелой нефти, пластовых условий и солености воды. Таким образом, создание технологий разработки неглубоко залегающих месторождений тяжелых нефтей является актуальной задачей. Новые технологии будут играть большую роль в повышении нефтеотдачи и уменьшении себестоимости добычи тяжелых нефтей.

Нефтеотдача E_R определяется как отношение суммарного количества добытой нефти к ее исходным запасам. Нефтеотдачу вычисляют по уравнению:

$$E_R = E_V E_D,$$

где E_V — эффективность вытеснения по объему пласта; E_D — коэффициент нефтевытеснения.

Видно, что нефтеотдачу можно повысить, увеличивая эффективность вытеснения по объему пласта или коэффициент нефтевытеснения.

Определение отношения подвижностей вытесняющего агента и нефти. Водный раствор вытесняющего агента определенной концентрации добавляли к образцу тяжелой нефти при известном массовом отношении вода : нефть. Смесь перемешивали до образования эмульсии «нефть в воде». Вязкость эмульсии и тяжелой нефти измеряли при 50°C. Вычисляли степень снижения отношения подвижностей вытесняющего агента и нефти.

Измерение поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение на поверхности раздела нефти и воды измеряли с помо-

щью тензиометра TX-500C (CNG Company, США).

Измерение краевого угла смачивания. Гидрофобную поверхность получали однородным нанесением парафина на поверхность стекла. Краевой угол смачивания между водным раствором вытесняющего агента и гидрофобной поверхностью измеряли с помощью прибора ODG20P (Dataphysics Company, США).

Исследование нефтевытеснения. Тяжелую нефть из сосуда с поршнем нагнетали в керн до тех пор, пока вода не перестанет вытекать с другого конца керна. Вычисляли содержание нефти в керне и начальную нефтенасыщенность керна. Затем в керн закачивали воду, вытекающую из керна жидкость собирали и определяли содержание в ней нефтяной и водной фаз. Когда обводненность продукции достигала 98%, эксперимент прекращали и вычисляли нефтеотдачу. После заводнения водой в керн закачивали водный раствор вытесняющего агента, вытекающую из керна жидкость собирали и определяли содержание в ней нефтяной и водной фаз. Когда обводненность продукции достигала 98%, эксперимент прекращали и вычисляли нефтеотдачу.

Разделение эмульсии. Водный раствор вытесняющего агента и тяжелую нефть смешивали в массовом отношении 3:7, смесь перемешивали до образования эмульсии. Разделение эмульсии осуществляли согласно стандарту нефтяной и газовой промышленности Китая SY/T5281–2000 «Метод определения эффективности деэмульгаторов нефти». К эмульсии добавляли полиэфирный деэмульгатор в количестве 100 мг/л, эмульсию отстаивали в течение 1 ч при 60°C. Вычисляли степень обезживания эмульсии. Содержание нефти в сточной воде определяли согласно стандарту нефтяной и газовой промыш-

ленности Китая SY/T0530–1993 «Определение содержания нефти в сточной воде месторождений с использованием спектрофотометра».

Состав нефтевытесняющего агента. Для повышения нефтеотдачи коллекторов с тяжелой нефтью вытесняющий агент должен проявлять следующие свойства:

- способствовать формированию эмульсии «нефть в воде», в результате чего уменьшается вязкость пластовой жидкости, повышается ее подвижность и эффективность вытеснения по объему пласта;
- уменьшать поверхностное натяжение на границе раздела фаз нефть–вода, благодаря чему капиллярное число и эффективность вытеснения нефти увеличиваются;
- уменьшать краевой угол смачивания между вытесняющей жидкостью и поверхностью песчаника, в результате чего подвижность породы становится гидрофильной, капиллярные силы становятся движущей силой вытеснения нефти. При этом эффективность вытеснения существенно возрастает.

Вытесняющий агент, применяемый в коллекторах с высокими температурой и соленостью среды, должен иметь высокие термостойкость. Неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) характеризуются высокой термостойкостью, но низкой соленостойкостью, анионные ПАВ, напротив, отличаются очень хорошей термостойкостью, но низкой соленостойкостью. В результате исследования термостойкости ПАВ, был предложен вытесняющий агент, состоящий из неионогенных и анионных ПАВ и стабилизатора эмульсии.

Влияние нефтевытесняющего агента на улучшение подвижности нефти. Эффективность вытеснения нефти по объему пласта E_v — отношение объема слоя нефти,

вытесненного водой, к объему всего слоя нефти. E_v определяется из уравнения:

$$E_v = k/M,$$

где k — константа; M — отношение подвижностей вытесняющего агента и нефти.

Видно, что эффективность вытеснения по объему пласта обратно пропорциональна отношению подвижностей вытесняющего агента и нефти, которое снижается с уменьшением отношения вязкостей вытесняемой и вытесняющей жидкостей. Снизить отношение подвижностей вытесняющего агента и нефти можно, увеличивая вязкость вытесняющего раствора и уменьшая вязкость вытесняемой жидкости [7]. Таким образом, эффективность вытеснения по объему пласта можно повысить путем уменьшения вязкости тяжелой нефти.

Вязкость эмульсии выражается уравнением [8]:

$$\mu = \mu_0 e^{l/\phi},$$

где μ — вязкость эмульсии; μ_0 — вязкость дисперсионной среды; ϕ — содержание в эмульсии дисперсной фазы, % об.; l — константа.

Вязкость воды значительно меньше вязкости нефти, поэтому вязкость эмульсии «нефть в воде» намного меньше вязкости нефти. Вязкость эмульсии повышается по экспоненте с увеличением содержания нефти (дисперсной фазы). Таким образом, в результате формирования эмульсии вязкость вытесняемой жидкости значительно снижается, отношение подвижностей вытесняющего агента и вытесняемой жидкости снижается, а эффективность вытеснения по объему пласта увеличивается. Для определения отношения подвижностей вытесняющего агента и нефти водный раствор вытесняющего агента смешивали с тяжелой нефтью в отношении 3:7, перемешивали

Таблица 1

Показатели	Содержание вытесняющего агента в воде, мг/л				
	0	900	1000	2000	3000
Вязкость эмульсии, мПа·с	7510	2760	165	72	60
Отношение подвижностей вытесняющего агента и нефти	7510	2760	165	72	60
Степень уменьшения отношения подвижностей, %	0	63,2	97,8	99,0	99,2

вали до образования эмульсии и измеряли вязкость при 50°С. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Стабильная эмульсия не может образоваться при концентрации вытесняющего агента в воде менее 1000 мг/л. Из табл. 1 видно, что степень уменьшения отношения подвижностей при этой концентрации вытесняющего агента превышает 97%.

Влияние вытесняющего агента на коэффициент нефтевытеснения. Коэффициент нефтевытеснения определяется как отношения объема нефти, добытой с помощью заводнения, к общему объему нефти. Повысить коэффициент нефтевытеснения можно, уменьшая поверхностное натяжение и, соответственно, повышая капиллярное число [9], а также уменьшая краевой угол смачивания водой поверхности породы, т. е. изменяя смачиваемость поверхности породы [10].

Капиллярное число N_c представляет собой отношение движущей силы вытеснения нефти к силе сопротивления и вычисляется по формуле:

$$N_c = v \mu_w / \sigma_{wo},$$

где v — скорость вытеснения; μ_w — вязкость вытесняющей жидкости; σ_{wo} — поверхностное натяжение на границе раздела нефти и воды.

Увеличение капиллярного числа повышает эффективность вытеснения нефти. Основным способом увеличения капиллярного числа является уменьшение поверхностного натяжения. Значения поверхностного натяжения между водными растворами вытесняющего агента и неф-

тью приведены в табл. 2. Видно, что с увеличением концентрации вытесняющего агента поверхностное натяжение значительно уменьшается, что свидетельствует об увеличении капиллярного числа и эффективности вытеснения нефти.

Капиллярная сила P_c выражается уравнением:

$$P_c = 2\sigma \cos\theta / r,$$

где σ — поверхностное натяжение на границе раздела нефти и воды; θ — краевой угол смачивания водой поверхности породы; r — радиус капилляра.

Коэффициент нефтевытеснения тесно связан со смачиваемостью поверхности породы: гидрофильная поверхность обеспечивает большую эффективность вытеснения, чем гидрофобная. При гидрофобной поверхности породы капиллярная сила представляет собой силу сопротивления вытеснению нефти. Заводнение водой главным образом вытесняет нефть из крупных пор, тогда как остаточная нефть

локализуется в мелких порах и на стенках пор. При гидрофильной поверхности породы вода адсорбируется на поверхности пор породы, образуя пленку, нефть при этом адсорбироваться не может. В результате остаточная нефть локализуется в центре крупных пор в виде капель. Капиллярная сила в этом случае представляет собой движущую силу вытеснения нефти, поэтому остаточная нефть вытесняется из мелких пор и со стенок пор.

Значения краевого угла смачивания между водными растворами вытесняющего агента и гидрофобной поверхностью приведены в табл. 2. Видно, что вытесняющий агент уменьшает краевой угол между водой и гидрофобной поверхностью со 105,7 до менее 60°. Это свидетельствует об изменении характера поверхности: она становится гидрофильной. Уже при концентрации вытесняющего агента 0,5% капиллярная сила способствует вытеснению нефти.

Оценка эффективности вытеснения нефти. В экспериментах по заводнению керна использовали воду, общая соленость которой составляла 20 693,75 мг/л, содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} было равно соответственно 734,59 и 70,79 мг/л. В табл. 3 показаны результаты оценки эффективности

Таблица 2

Показатели	Содержание вытесняющего агента в воде, %				
	0	0,2	0,3	0,5	0,8
Поверхностное натяжение, мН/м	25,0	1,51	1,35	1,08	0,60
Степень увеличения капиллярного числа, %	—	16,6	18,5	23,1	41,7
Краевой угол смачивания, град.	105,7	85,2	66,8	59,2	58,8

Таблица 3

Содержание вытесняющего агента в воде, %	Параметры керна		Нефтеотдача (%) при заводнении	
	пористость, %	проницаемость, мД	водой	раствором вытесняющего агента (после заводнения водой)
0,1	27,11	1965	26,38	22,88
0,3	27,14	1570	26,56	26,45
0,5	27,16	1854	28,03	26,70

Таблица 4

Показатели	Содержание вытесняющего агента в эмульсии, мг/л				
	0	100	200	500	1000
Степень обезвоживания, %	98,4	99,1	98,1	98,2	97,5
Содержание нефти в сточной воде, мг/л	350	365	375	356	353

вытеснения нефти. Длина зерна составляла 10 см, диаметр — 2,43 см. Нефтеотдача при заводнении водой составила 26–28%. После заводнения водой в керн закачивали раствор вытесняющего агента, в результате чего нефтеотдача дополнительно повысилась более чем на 20%.

Влияние вытесняющего агента на процесс разделения эмульсии. Содержащая вытесняющий агент эмульсия должна иметь определенную стабильность. Нестабильные эмульсии легко разделяются в пласте, и вязкость вытесняемой жидкости возрастает. Это вызывает необходимость повторного пуска скважин и может привести даже к закупориванию скважин. Если стабильность эмульсии слишком высока, трудности возникнут при ее разделении. Большое количество вытесняющего агента

в процессе вытеснения нефти адсорбируется на поверхности песчаника, поэтому содержание вытесняющего агента в продукции скважины намного меньше, чем в нагнетаемом растворе.

Результаты обезвоживания добываемой жидкости, содержащей вытесняющий агент, приведены в табл. 4. Видно, что содержащую вытесняющий агент эмульсию можно легко разделить с помощью полиэфирного деэмульгатора, который широко используется при подготовке нефти на месторождениях. Высокая степень обезвоживания и содержание в сточной воде менее 400 мг/л нефти свидетельствуют о том, что вытесняющий агент не влияет отрицательно на процесс разделения эмульсии.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- вытесняющий агент способствует формированию эмульсии, в результате чего вязкость вытесняемой жидкости значительно снижается, а эффективность вытеснения по объему пласта повышается;

- вытесняющий агент снижает поверхностное натяжение на границе раздела нефти и воды, что приводит к увеличению капиллярного числа и коэффициента нефтьвытеснения;

- в присутствии вытесняющего агента уменьшается краевой угол смачивания, поверхность породы становится гидрофильной, капиллярные силы способствуют вытеснению нефти из пор, что обеспечивает повышение эффективности вытеснения нефти;

- заводнение раствором вытесняющего агента повышает нефтеотдачу более чем на 20% по сравнению с заводнением водой;

- эмульсия, добываемая с применением вытесняющего агента, легко разделяется с использованием полиэфирного деэмульгатора.

An oil displacement agent consisting of nonionic and anionic surfactants and emulsion stabilizers has been developed to enhance oil recovery from heavy oil reservoirs. The experimental results show that the proposed displacement agent enhances oil recovery by more than 20% compared to water flooding and that the emulsion contained in the fluid produced can be separated easily. The mechanism of action of the displacement agent is described.

Key words: displacement agent, mechanism, oil recovery, viscosity, surface tension, contact angle.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu Yan-dong. — Special Oil & Gas Reservoirs. — 2001. — V. 8. — N. 2. — P. 98–103.
2. Ren Ying, Wang Jin-guo. Theory and Practice of the Thermal Recovery of the Heavy Oil and High-pour Point Oil. — Beijing: Petroleum Industry Press, 2001.
3. Sun Jianping, Ran Qiquan, Shi Huandian. — Petroleum Geology and Recovery Efficiency. — 2005. — V. 12. — N. 1. — P. 59–62.
4. Bryan J., Kantzas A. — In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 11–14 November 2007, Anaheim, California, USA. — SPE 110738.
5. Zhang Fusheng, Xie Huizhuan, Dong Lijian. — Speciality Petrochemicals. — 1999. — V. 6. — P. 28–30.
6. Jin Fayang, Pu Wanfen, Ren Zhaogang et al. — Special Oil & Gas Reservoirs. — 2005. — V. 12. — N. 6. — P. 95–97.
7. Lan Yubo, Yang Qingyan, Li Binhui. — Acta Petrolei Sinica. — 2006. — V. 27. — N. 1. — P. 64–68.
8. Zhao Fulin. Oil Production Chemistry. — Dongying: China University of Petroleum Press, 1989.
9. Zhou Changjing, Li Huabin, Chen Zhonghua. — Testing and Production Technology. — 2005. — V. 26. — N. 4. — P. 6–8.
10. Peng Y., Kang Y. — Petroleum Geology and Recovery Efficiency. — 2008. — V. 15. — N. 1. — P. 72–75.

И. Е. Селезнева, О. В. Иванова, Г. Л. Трофимова,
А. Я. Левин, А. Н. Первушин, П. В. Катульский

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ЗАО фирма «НАМИ-ХИМ»,
ООО «ЛЛК-НАФТАН»

Сверхщелочная присадка к моторным маслам на основе изододецилфенола

Проведены исследования с целью выбора оптимальных условий синтеза сверхщелочной присадки для моторных масел на основе изододецилфенола. Разработана технология промышленного производства присадки, отвечающей современным и перспективным требованиям.

Ключевые слова: алкилфенольные присадки, изододецилфенол, синтез алкилфенолятов, технология производства присадок, моторные масла, методы испытаний.

Мировая практика свидетельствует о целесообразности применения сверхщелочных фенолятов, отличающихся высокой антиокислительной, антинагарной и моющей эффективностью, в составе современных моторных масел с улучшенными эксплуатационными свойствами. Актуальность производства новых сверхщелочных фенолятов для создания на их основе масел групп SL/SF по API потребовала проведения исследований, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик присадки В-7130, метод синтеза которой был разработан нами ранее.

Присадка В-7130, синтезированная на основе изононилфенола, прошла с положительными результатами моторные испытания по комплексу методов квалификационной оценки в составе масла SAE 10W/40 SG/CD более высоких групп по API [1].

На основании анализа научнотехнической и патентной литературы был сделан вывод о целесообразности замены изононилфенола, получаемого с использованием тримеров пропилена, — сырья для производства присадки — на изододецилфе-

нол, получаемый с использованием тетрамеров пропилена. Увеличение длины алкильного радикала предполагает повышение коллоидной стабильности, солюбилизующей способности и, как следствие, улучшение эксплуатационных характеристик присадки, что, в свою очередь, может обеспечить возможность ее успешного применения в маслах более высоких групп, например, SL/SF по системе API.

При выборе схемы и оптимизации условий проведения синтеза сверхщелочной (щелочность порядка 300 мг КОН/г) серосодержащей карбонатированной присадки на основе изододецилфенола, получившей название В-7130Д, использовали стандартные методы оценки характеристик присадок и «Комплекс нестандартных экспресс-методов оценки качества масел и присадок» [2, 3]. Лабораторные методы, применяемые в «Комплексе», моделируют условия работы масла в двигателе внутреннего сгорания. С помощью нестандартных экспресс-методов оценивали нижеперечисленные свойства присадок.

• Коллоидную стабильность (K_c , %), характеризующую склон-

ность присадки к образованию осадка при хранении масляного раствора, определяли по изменению оптической плотности после центрифугирования раствора присадки в масле, разбавленного бензином в отношении 1:1. Коллоидную стабильность рассчитывали по формуле:

$$K_c = (D_2/D_1)100\%,$$

где D_1, D_2 — оптическая плотность раствора соответственно до и после центрифугирования.

• Термическую стабильность (D'_{240}) оценивали по увеличению оптической плотности масляного раствора испытуемой присадки из-за появления в масле продуктов термодеструкции присадки в результате интенсивной механической обработки при температуре 240°C.

• Коррозионность по отношению к меди (ΔM_{Cu} , мг) исследовали на специальной лабораторной установке, измеряя потерю массы медного стержня, вращающегося в растворе испытуемой присадки в масле в присутствии абразивного материала при температуре 240°C.

• Антинагарные и антиокислительные свойства оценивали по обобщенному показателю

Таблица 1

Показатели	Присадка			
	В-7130Д		В-7130	зарубежный аналог
	лабораторный образец	опытно-промышленная партия		
Щелочность, мг КОН/г	295	284	292	245
Кинематическая вязкость при 100°С, мм²/с	124	120	202	156
Зольность сульфатная, %	35,6	34,4	35,1	30,4
Коллоидная стабильность, Кс, %	97	96	88	96
Термическая стабильность, Д'₂₄₀	Менее 0,1	0,13	Менее 0,1	0,14
Коррозионность по отношению к меди, ΔМ _{св} , мг	7,7	4,7	8,0	8,0

Таблица 2

Присадки	Характеристики масла, подвергнутого окислению при 230°С в течение 3 ч		
	оптическая плотность	прирост вязкости, Δν ₄₀ , %	ОП ₃
В-7130	0,40	73	29,2
В-7130Д	0,39 (0,42)	58 (65)	22,6 (27,3)
Зарубежный аналог	0,47	68	31,9

Примечание. Концентрация присадок в масле составляла 2,4%.
В скобках — данные при концентрации присадки в масле 2,1%.

(ОП₃), который рассчитывали по формуле:

$$ОП_3 = ДΔν_{40},$$

где Д — оптическая плотность раствора испытуемой присадки в базовом масле после окисления; Δν₄₀ — прирост вязкости раствора присадки в масле в результате окисления.

Вязкость и оптическая плотность увеличиваются в результате термодеструкции, коагуляции и высокотемпературного каталитического окисления на лабораторной установке. Чем меньше показатель ОП₃, тем лучше характеристики испытуемой присадки.

Результаты оценки физико-химических и функциональных характеристик присадки В-7130Д представлены в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 приведены характеристики одного из лучших зарубежных аналогов, синтезированного на основе изододecilфенола, и присадки В-7130, синтезированной на основе изонилфенола.

Видно, что присадка В-7130Д имеет наименьшую вязкость, что является технологическим преимуществом. Коллоидная

ходит коллоидную стабильность присадки В-7130. По термической стабильности и коррозионности по отношению к меди разработанная присадка не уступает зарубежному аналогу.

Сравнительную оценку антинагарных и антиокислительных свойств присадок проводили в модельном масле, в которое дополнительно вводили сульфонатную и дитиофосфатную присадки (табл. 2). В качестве модельного масла использовали масло

стабильность присадки В-7130Д практически не отличается от этого показателя для зарубежного аналога и существенно превос-

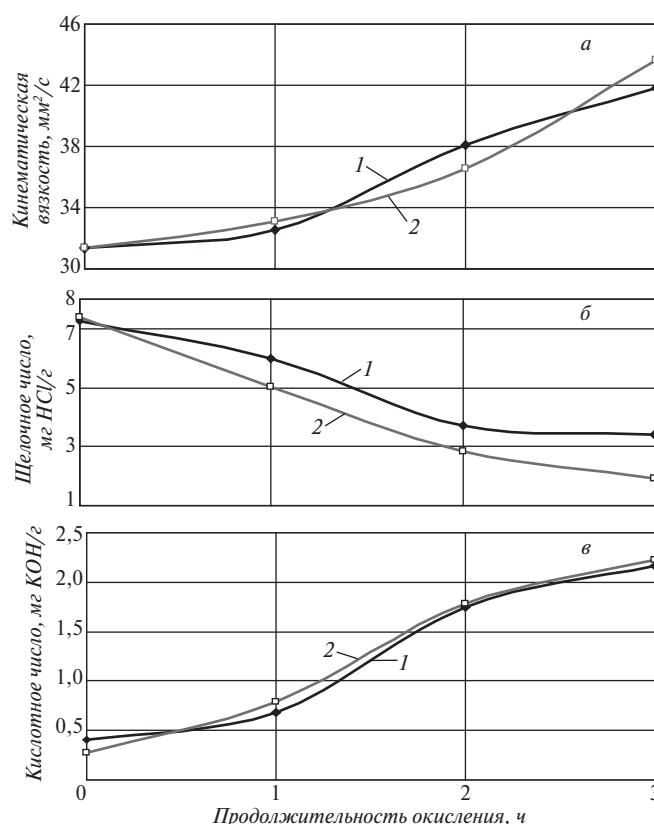


Рис. 1. Изменение вязкости (а), щелочного (б) и кислотного (в) числа 3%-ных растворов присадок В-7130Д (кривые 1) и зарубежного аналога (кривые 2) в процессе окисления

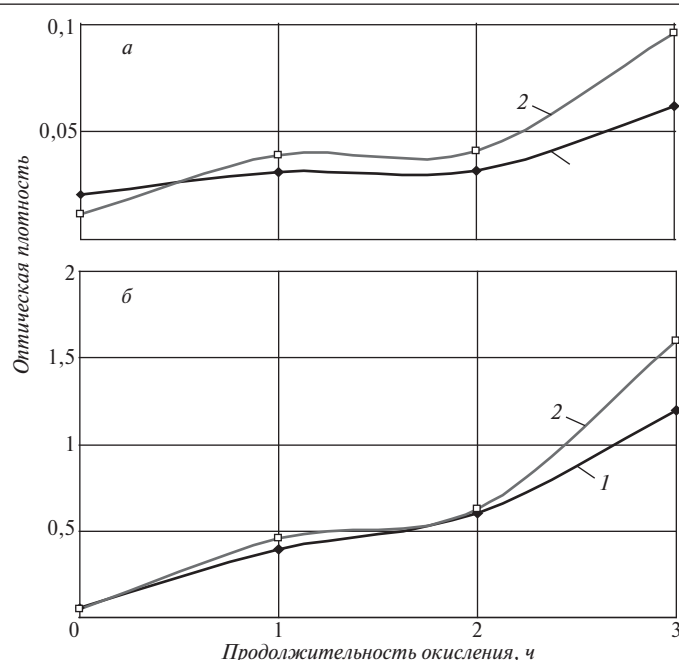


Рис. 2. Изменение в процессе окисления оптической плотности 3%-ных растворов присадок В-7130Д (кривые 1) и зарубежного аналога (кривые 2): а — на красном светофильтре; б — на синем светофильтре

М-10 производства «ЛУКОЙЛ—Пермнефтеоргсинтез».

Видно, что присадка В-7130Д превосходит по функциональным характеристикам присадку В-7130 и зарубежный аналог. Важно отметить, что при концентрации в модельном масле присадки В-7130Д примерно на 15% меньше концентрации зарубежного аналога высокие антинагарные и антиокислительные свойства сохраняются.

Лабораторный образец присадки В-7130 был передан в ЗАО фирму «НАМИ-ХИМ» для сравнения с зарубежным аналогом. Присадки вводили в концентрации 3% мас. в одно и то же базовое масло, которое подвергали каталитическому термолизу в течение 1, 2 и 3 ч. Результаты этих испытаний приведены на рис. 1 и 2. Видно, что в процессе высокотемпературного термолиза характеристики образцов присадок различаются незначительно (в пределах погрешности измерений). Поэтому можно сделать вывод о практически одинаковом

влиянии на антиокислительные и нейтрализующие свойства масел присадки В-7130Д и зарубежного аналога.

Образцы присадок подвергали окислению на приборе ДК-НАМИ. Результаты испытаний показали, что индукционный период осадкообразования (ИПО) зарубежного аналога не превышает 25 ч, а ИПО присадки В-7130Д составляет более 30 ч.

Таким образом, результаты исследования присадки с использованием «Комплекса не-

стандартных экспресс-методов» полностью совпадают с результатами оценки ее функциональных свойств, проведенной в ЗАО фирме «НАМИ-ХИМ».

Разработанная нами технология получения присадки В-7130Д была внедрена в промышленность в СООО «ЛЛК-Нафтан». Характеристики опытно-промышленной партии присадки В-7130Д, определенные стандартными методами и с помощью «Комплекса нестандартных экспресс-методов», в сравнении с характеристиками лабораторного образца и зарубежного аналога, приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что характеристики опытно-промышленной партии присадки В-7130Д практически не отличаются от характеристик синтезированной в лаборатории присадки и зарубежного аналога.

Для исследования и моторно-стендовых испытаний образец присадки, полученной в СООО «ЛЛК-Нафтан», был передан в ЗАО фирму «НАМИ-ХИМ». С использованием опытно-промышленного образца присадки В-7130Д было приготовлено масло (класс вязкости SAE 10W-40, уровень эксплуатационных свойств B5 по классификации ААИ), которое испытывали в двигателе ВАЗ 21114 методом СТО ААИ 004 (ВАЗ 04-11) «Метод оценки антиокислительных свойств и

Таблица 3

Показатели	Норма группы Б5	Результаты испытания		
		масла с присадкой		товарного масла SL/CF
		импортной	В-7130Д	
Прирост вязкости при 40°C, %	Не более 150	118,3	122,8	118,9
Пригорание поршневых колец	Не допускается	Нет	Нет	Нет
Подвижность поршневых колец, балл	Не более 1,0	0,5	0,5	0,5
Отложения на юбке поршня, балл	Не более 0,5	0,01	0	0,05
Отложения на перемычках, балл	Не более 1,5	0,65	0,63	1,09
Износ кулачков распределительного вала, мкм	Не более 15	4,5	4,8	5,7

склонности масел к образованию отложений при высоких температурах».

Результаты испытаний масла, содержащего опытно-промышленный образец присадки В-7130Д, в сравнении с результатами испытаний масла с импортной алкилфенольной присадкой, приведены в табл. 3. Образцы готовили с использованием одинакового базового масла. Для сравнения в табл. 3 приведены результаты испытаний зарубежного товарного

моторного масла SAE 10W-40 API SL/CF.

Видно, что по антинагарным и антиокислительным свойствам все испытанные образцы в пределах точности метода одинаковы. По моющим свойствам опытные образцы также практически одинаковы и несколько превосходят товарное масло данной категории качества.

В результате испытаний выявлено, что:

- присадка В-7130Д по антиокислительным и нейтрализующим

свойствам находится на уровне лучших зарубежных аналогов;

- моторное масло с опытно-промышленным образцом присадки В-7130Д по антиокислительным, моющим и противонагарным (при высоких температурах) свойствам отвечает требованиям к маслам группы Б5 по классификации ААИ и маслам категории SL по API.

Присадка В-7130Д в установленном порядке поставлена на производство в СООО «ЛЛК-НАФТАН» в январе 2011 г.

Investigations have been carried out to select optimum conditions of synthesis of a superalkaline engine oil additive based on isododecyl phenol. A technology has been developed for commercial production of the additive that meets the current and future requirements.

Key words: *alkyl phenol additives, isododecyl phenol, synthesis of alkyl phenates, additive production technology, engine oils, test methods.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селезнева И. Е., Левин А. Я., Монин С. В. и др. — ХТТМ. — 2009. — № 4. — С. 10–12.
2. Селезнева И. Е., Левин А. Я., Монин С. В. — Там же. — 1999. — № 6. — С. 39–43.
3. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов. Ч. 3 / Под ред. Е. М. Никонорова. — М.: ВНИИ НП, 1998. — С. 108–142.

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.

А. А. Гайле, В. Е. Сомов

ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

В учебном пособии изложены теоретические основы и технология физико-химических и химических процессов разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа.

Книга адресована студентам очной и заочной форм обучения, магистрантам, аспирантам химико-технологических и нефтяных вузов, интересна преподавателям, специалистам нефтеперерабатывающей, газоперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

СПб.: Химиздат, 2012. — 376 с.

А. Н. Агаев, С. М. Велиева, Н. Н. Зейналова, И. Д. Кулиев
Институт химии присадок им. А. М. Кулиева НАН Азербайджана

Получение и исследование в качестве присадок к смазочным маслам тио-бис-гидрокси- алкилбензилсульфонатов

На основе продуктов сульфометилирования осерненных алкилфенолов, полученных с использованием фракции 170–240 °С α -олефинов процесса высокотемпературной олигомеризации этилена, синтезированы тио-бис-гидроксиалкилбензилсульфонаты кальция различной щелочности.

Полученные модификации сульфонатных присадок полностью растворяются в базовых маслах и существенно улучшают их моюще-диспергирующие, антиокислительные и противокоррозионные свойства.

Синтезированные соединения можно применять в качестве многофункциональных присадок в составе пакетов присадок для моторных масел.

Ключевые слова: многофункциональные присадки, моторные масла, алкилбензилсульфонаты кальция, пакеты присадок, осерненные алкилфенолы, сульфонатные присадки, моюще-диспергирующие присадки.

Синтетические сульфонаты по физико-химическим, функциональным, эксплуатационным и экологическим свойствам заметно превосходят сульфонаты, полученные на основе минерального сырья. Несмотря на это, в пакетах присадок для моторных масел, применяемых в настоящее время, доля нефтяных сульфонатов значительно превышает долю синтетических [1]. Дефицит синтетических алкилароматических углеводородов, а также высокомолекулярных α -олефинов для их производства, не позволяет на достаточном уровне организовать промышленное производство синтетических сульфонатов [2, 3]. Поэтому представляет интерес изыскание сырьевой базы α -олефинов — полупродукта для производства маслорастворимых синтетических сульфонатов.

Одним из основных способов получения высших олефиновых углеводородов является олигомеризация этилена и пропилена в присутствии катализатора. Так, при высокотемпературной (195–200 °С) олигомеризации этилена в

присутствии катализатора — триэтилалюминия, наряду с другими фракциями олефинов, образуется около 28% мас. фракции олефинов 170–240 °С, содержащих 12–14 атомов углерода. Методом ИК-спектроскопии и хроматографии установлено, что эти фракции представлены в основном нормальными α -олефинами с незначительным разветвлением, главным образом, метильного типа (7,95% мас.).

Цель данной работы — синтез новых многофункциональных присадок сульфонатного типа — тио-бис-гидроксиалкилбензилсульфонатов с использованием фракции C_{10} – C_{14} олигомеров этилена.

Исходный алкилфенол синтезировали известным способом [4]: свежеперегнанный фенол алкилировали фракцией C_{10} – C_{14} олигомеров этилена при мольном соотношении фенол : α -олефины, равном 1,5:1, в присутствии катализатора БСК. По окончании реакции алкилат обрабатывали газообразным аммиаком. Избыток аммиака, адсорбированного алкилатом, удаляли в токе азота.

Нейтрализованный алкилат многократно промывали водой и сушили над хлоридом кальция. Для удаления непрореагировавших реагентов алкилат подвергали сначала атмосферной, а затем вакуумной перегонке. В результате получали алкилфенол с выходом 71% мас. и следующими физико-химическими характеристиками: плотность при 20 °С — 901,8 кг/м³; показатель преломления n_D^{20} — 1,4995; вязкость при 100 °С — 9,7 мм²/с; молекулярная масса — 360; температура вспышки — 160 °С.

Известно, что введение в молекулы алкилфенолов атома серы в виде сульфида позволяет получать на их основе многофункциональные присадки с высокими антиокислительными, противокоррозионными и противоизносными свойствами [4]. Реакция осернения также важна для придания конечному продукту хорошей маслорастворимости, ввиду того, что алкилфенолсульфонаты с алкильным радикалом C_{10} – C_{14} плохо растворяются в базовых маслах. Реакцию осернения проводили по известному [5] методу в расплаве реагирующих компонен-

тов при массовом соотношении алкилфенол : сера, равном 1:0,5, температуре 170–175°C в течение 7 ч в присутствии катализатора — гидроксида натрия — при его расходе 0,6% на алкилфенол и пропускании через реакционную смесь сухого азота для удаления сероводорода, образующегося в процессе реакции.

После соответствующей очистки содержание серы в продукте составило 5,59%. Для получения сульфокислот тио-бис-алкилфенола вместо экономически нерентабельного и экологически опасного метода сульфирования использовали более перспективный метод сульфометилирования гидроксиметансульфоната натрия [6]. Последний был получен взаимодействием параформа с 35–40%-ным водным раствором бисульфита натрия.

Реакцию сульфометилирования тио-бис-алкилфенола проводили следующим образом: тио-бис-алкил фенол ($R = C_{10}-C_{14}$) и гидроксиметансульфонат натрия в мольном отношении 1:1 в присутствии 2 г катализатора — едкого натра перемешивали при температуре 70–80°C в течение 10 ч в растворе нонана. После охлаждения реакционной смеси верхний слой — раствор тио-бис-гидроксиалкилбензилсульфоната натрия в нонане отделяли и обрабатывали 0,5 моль водного раствора гидроксида кальция при температуре 70–80°C в течение 5 ч. Далее для сушки продукта температуру реакционной смеси при перемешивании повышали до 125–130°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 ч. Затем продукт реакции разбавляли дополнительно нонаном в массовом отношении 1:1 и подвергали центрифугированию для удаления механических примесей. В отделенный раствор добавляли маслоразбавитель — масло М-8 в массовом отношении 1:1 к исходному тио-бис-алкилфенолу,

Таблица 1

Показатели	Сульфонаты кальция			
	НСК _{SCM}	СС-150 _{SCM}	СС-300 _{SCM}	Хайтек 6060-М
Растворимость в масле	Полная	Полная	Полная	Полная
Щелочное число, мг КОН/г	48	159	306	142
Содержание, % мас.:				
сульфоната кальция	45,9	32,3	30,8	30
механических примесей	0,07	0,04	0,05	0,05
Зольность сульфатная, % мас.	11,9	23,6	42,9	23,1
Степень чистоты, мг/100 г	350	200	250	250

отгоняли нонан и получали раствор нейтрального сульфоната кальция на основе сульфометилированного тио-бис-алкилфенола — НСК_{SCM}. Последний реакцией карбонатации диоксидом углерода в присутствии избытка гидроксида кальция превращали в среднещелочной (СС-150_{SCM}) и высокощелочной (СС-300_{SCM}) сульфонаты кальция.

Физико-химические характеристики синтезированных тио-бис-гидроксиалкилбензилсульфонатов представлены в табл. 1. В этой же таблице для сравнения приведены аналогичные характеристики зарубежного среднещелочного сульфоната Хайтек 6060-М, полученного на основе синтетических алкилбензолов.

Функциональные свойства тио-бис-гидроксиалкилбензилсульфонатов кальция определяли при их концентрации 5% мас. в масле М-11. Моющие свойства определяли на установке ПЗВ согласно ГОСТ 5726–53, противокоррозионные свойства — на приборе ДК-НАМИ при 140°C в течение 25 ч в соответствии с

ГОСТ 20502–75, антиокислительные свойства — на приборе ДК-НАМИ в течение 30 ч при 200°C, диспергирующие свойства — при 250°C. Результаты этих исследований представлены в табл. 2. В этой же таблице для сравнения приведены аналогичные данные для высокощелочного гидроксиалкилбензилсульфоната кальция СС-300_{CM}, полученного на основе сульфометилированного алкилфенола с алкильным радикалом $C_{20}-C_{28}$.

Из табл. 2 видно, что синтезированные тио-бис-гидроксиалкилбензилсульфонаты полностью растворяются в базовом масле и при введении в масло М-11 в количестве 5% значительно улучшают его моюще-диспергирующие, противокоррозионные и антиокислительные свойства. По этим показателям синтезированные соединения значительно превосходят присадку Хайтек 6060-М.

При сравнении функциональных свойств присадок видно, что синтезированный высокощелочной тио-бис-гидроксиалкилбензилсульфонат по моюще-

Таблица 2

Показатели	Присадки				
	НСК _{SCM}	СС-150 _{SCM}	СС-300 _{SCM}	СС-300 _{CM}	Хайтек 6060-М
Моющие свойства, баллы	0,5	0	0	0	0,5
Коррозия на свинце, г/м ²	40,2	20,5	14,3	23,0	85,0
Стабильность против окисления, %:					
осадок	0,50	0,35	0,30	0,30	0,90
прирост вязкости	53	40	36	38	78
Диспергирующая способность при 250°C, %	60	70	75	75	60

диспергирующим и антиокислительным свойствам не уступает присадке СС-300_{СМ}, а по антикоррозионным свойствам значительно превосходит ее.

Таким образом, разработанный нами способ позволяет получать многофункциональные моюще-диспергирующие присадки сульфонатного типа с использованием

сравнительно низкомолекулярных α -олефинов, исключая образование отхода производства — кислого гудрона и загрязнение атмосферы оксидами серы.

Thio-bis-hydroxyalkylbenzyl sulfonates of calcium of varying alkalinity have been synthesized from products of sulfomethylation of sulfurated alkyl phenols obtained by using 170–240°C fraction of α -olefins produced in the high-temperature ethylene oligomerization process. The obtained modifications of the sulfonate additives dissolve fully in basic oils and markedly improve their deterging-dispersing, antioxidation, and anticorrosion properties. The synthesized compounds can be used as multifunctional additives in additive packages for engine oils.

Key words: multifunctional additives, engine oils, calcium alkyl-benzyl sulfonates, additive packages, sulfurated alkyl phenols, sulfonate additives, deterging-dispersing additives.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суховерхов В. Д., Кайбалдин К. А. — Мир нефтепродуктов. — 2004. — № 2. — С. 14–17.
2. Агаев А. Н. — Автореферат докт. дисс. — Баку, 1991.
3. Садыгов К. И. Нефтяные и синтетические сульфонатные присадки к моторным маслам. — Баку: Элм, 2006. — 180 с.
4. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 315 с.
5. А.с. 181554 (ЧССР).
6. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений. — М: Химия, 1969. — 414 с.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

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

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

3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата A4, 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 A4. 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.

Исследование азот-, серо- и фосфорсодержащих производных о-гидроксиалкилтиофенолов в качестве присадок к смазочным маслам

Исследованы антиокислительные, антикоррозионные, защитные и антимикробные свойства ранее синтезированных азот-, серо- и фосфорзамещенных производных 2-гидрокси-5-трет-алкилтиофенолов, содержащих несколько функциональных групп и гетероатомов. Показано, что данные соединения могут быть предложены в качестве многофункциональных присадок к маслам.

Ключевые слова: смазочные масла, многофункциональные присадки, антиокислительные, антикоррозионные, защитные, антимикробные свойства, функциональные группы.

Улучшение эксплуатационных характеристик смазочных масел, помимо совершенствования технологии получения базовых масел, достигается введением в них присадок. В качестве присадок синтезировано и всесторонне изучено огромное число органических соединений, содержащих в молекуле различные функциональные группы. Установлено, что некоторые азот-, серо- и фосфорсодержащие органические соединения с определенной структурой улучшают эксплуатационные свойства масел и по этой причине могут применяться в качестве присадок к ним [1].

Присадки, рекомендуемые для улучшения одних свойств масел, часто оказывают отрицательное действие на другие свойства. В связи с этим необходим подбор эффективных присадок, улучшающих целый комплекс эксплуатационных характеристик. Такими присадками могут быть соединения, содержащие в молекуле одновременно несколько различных функциональных групп.

Цель данной работы — исследование в качестве антиокислительных, антикоррози-

онных, антиржавейных и антимикробных присадок к маслу М-11 ранее синтезированных нами производных 2-гидрокси-5-трет-алкилтиофенола [2–4] и 2-гидрокси-5-метокситиофенола [5].

Антиокислительные свойства присадок исследовали в составе вазелинового масла методом хемилюминесценции при температуре 200°C на установке, сконструированной в Институте химии присадок НАН Азербайджана по принципу действия хемилюминесцентной установки СНК-7, разработанной в Институте химической физики АН СССР [6]. Этот метод основан на ослаблении антиоксидантом свечения масла, возникающего под действием пероксидных радикалов.

Между антиокислительной активностью ингибиторов окисления и их способностью ослаблять хемилюминесцентное свечение существует количественная связь [7]. Ингибиторы окисления взаимодействуют с пероксидными радикалами, снижая их концентрацию. Поскольку именно реакция рекомбинации пероксидных радикалов ответственна за хемилюминесцентное свечение, в результате уменьшения концен-

трации пероксидных радикалов интенсивность свечения снижается [8]. Относительную эффективность Θ ингибиторов окисления вычисляют по формуле:

$$\Theta = (1 - J/J_0)100,$$

где J , J_0 — отношение интенсивностей хемилюминесцентного свечения вазелинового масла с антиоксидантом и чистого вазелинового масла.

Некоторые конструктивные изменения установки СНК-7 позволили параллельно с определением интенсивности хемилюминесцентного свечения определять количество поглощенного кислорода. Для сравнения в качестве эталона в аналогичных условиях испытан известный промышленный антиоксидант ионол. Результаты испытаний синтезированных соединений представлены в табл. 1.

Видно, что все исследованные соединения в большей или меньшей степени проявляют антиокислительную активность [9–13]. При концентрации 0,5% антиокислительная эффективность ионола по поглощению кислорода составляет 48,8%, а по хемилюминесцентному свечению — 60,2%. Эти показатели при 1%-

Таблица 1

Образцы присадок		Относительная эффективность ингибитора, %	
брутто-формула	название	по поглощению кислорода	по хемилюминесцентному свечению
C ₉ H ₁₃ NSO ₂	Метиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	45,5/80,0	70,8/85,6
C ₁₂ H ₁₉ NSO ₂ (<i>трет</i>)	<i>трет</i> -Бутиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	75,2/90,0	85,8/94,2
C ₁₄ H ₁₅ NSO ₂	Фениламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	67,2/81,0	72,8/86,5
C ₁₅ H ₁₇ NSO ₂	Бензиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	74,5/90,2	85,0/94,1
C ₁₂ H ₁₉ NSO ₂	Диэтиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	42,5/67,3	63,8/74,2
C ₁₆ H ₂₇ NSO ₂	Дибутиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	43,6/68,5	65,0/75,9
C ₁₃ H ₁₉ NSO ₂	Пиперидинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	42,9/69,2	64,5/75,0
C ₁₂ H ₁₇ NSO ₃	Морфолинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	40,8/67,1	62,7/72,4
C ₁₂ H ₁₉ NSO	Метиламинометил-2-гидрокси-5- <i>трет</i> -бутилфенилсульфид	44,6/78,6	68,6/82,2
C ₁₅ H ₂₅ NSO (<i>трет</i>)	<i>трет</i> -Бутиламинометил-2-гидрокси-5- <i>трет</i> -бутилфенилсульфид	73,8/88,2	83,0/92,1
C ₁₇ H ₂₁ NSO	Фениламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	42,0/67,7	63,7/74,8
C ₁₈ H ₂₃ NSO	Бензиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	73,5/88,4	83,2/92,6
C ₁₆ H ₂₇ NSO (<i>трет</i>)	Метиламинометил-2-гидрокси-5- <i>трет</i> -октилфенилсульфид	42,8/76,2	67,0/80,5
C ₁₉ H ₃₃ NSO (<i>трет</i>)	<i>трет</i> -Бутиламинометил-2-гидрокси-5- <i>трет</i> -октилфенилсульфид	71,9/86,4	81,2/91,0
C ₂₁ H ₂₉ NSO (<i>трет</i>)	Фениламинометил-2-гидрокси-5- <i>трет</i> -октилфенилсульфид	69,2/78,6	75,0/82,2
C ₂₂ H ₃₁ NSO (<i>трет</i>)	Бензиламинометил-2-гидрокси-5- <i>трет</i> -октилфенилсульфид	72,0/87,1	81,3/90,2
Ионол (эталон)		48,8/52,6	60,2/66,4

Примечание. В числителе — содержание присадки в вазелиновом масле 0,5%, в знаменателе — 1%.

ной концентрации ионола в масле изменяются незначительно.

Ряд соединений проявляет высокую антиокислительную эффективность как по поглощению кислорода, так и по хемилюминесцентному свечению. Например, при содержании в вазелиновом масле 0,5% алкиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфидов относительная антиокислительная эффективность по поглощению кислорода колеблется в пределах 45,5–74,5%, а по хемилюминесцентному свечению — 70,2–85,8%. Следует отметить, что увеличение концентрации соединений указанных классов до 1% способствует повышению антиокислительной эффективности по поглощению кислорода до 90,2%, по хемилюминесцентному свечению — до 94,2%. В соответствии с вышеизложенным, синтезированные соединения по снижению антиокислительной эффективности располагаются в следующем ряду: алкиламинометил-2-гидрокси-5-метокси-фенил-сульфид > алкиламино-метил-2-гидрокси-5-*трет*-бутилфенилсульфид >

алкил-аминометил-2-гидрокси-5-*трет*-октил-фенилсульфид.

Среди исследованных соединений наибольшими антиокислительными свойствами обладают *трет*-бутиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенил-сульфид и бензиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенил-сульфид.

Как видно, в молекулах этих соединений имеются фенольная группа, сильная электронодонорная метоксильная группа в *пара*-положении относительно фенольного гидроксильного атома. Атом серы в составе сульфидной группы, связанный непосредственно с ароматическим кольцом, а также атом азота в составе аминогруппы имеют неподеленные электронные пары и легко взаимодействуют с пероксидными радикалами, в результате чего радикально-цепное окисление органических соединений ингибируется. Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что исследуемые соединения обладают хорошими антиокислительными свойствами и по эффективности не только не усту-

пают ионолу, но и заметно превосходят его. Полученная нами зависимость антиокислительной эффективности от строения антиоксидантов хорошо согласуется с литературными данными [14].

Антиокислительную эффективность синтезированных аминометильных производных 2-гидрокси-5-метокситиофенола оценивали также по методу ДК-НАМИ (ГОСТ 11063–77) в минеральном масле М-11 при концентрации присадки 1%. Основными показателями в этом методе являются приращение вязкости масла и осадкообразование. Результаты испытаний показали, что среди исследуемых соединений наибольшей антиокислительной эффективностью обладает бензиламинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид. В присутствии указанного соединения осадкообразование и приращение вязкости практически не наблюдаются.

Поскольку детали и узлы двигателей подвергаются коррозии в основном под действием продуктов окисления масла, показателем термоокислительной стабильно-

Таблица 2

Образцы присадок		Коррозия, г/м ²	рН масла	Кислотное число, мг КОН/г окисленного масла
брутто- формула	название			
C ₁₄ H ₁₆ NSO ₂	Фениламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	3,9	3,9	1,53
C ₁₅ H ₁₇ NSO ₂	Бензиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	0,9	3,0	1,05
C ₁₆ H ₂₇ NSO ₂	Дибутиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	3,7	3,5	1,47
ИХП-21 (эталон)		19,4	5,9	2,30

сти и коррозионной агрессивности смазочных масел могут также служить кислотное число и коррозия металла в масле. В соответствии с ГОСТ 20502–75 были определены указанные характеристики масла М-11 в присутствии некоторых аминотильных производных 2-гидрокси-5-метокситиофенола. В качестве эталона для сравнения использовали известную промышленную присадку ИХП-21. Результаты испытаний (табл. 2) показывают, что наибольшую активность проявляет бензиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид.

Указанное соединение было испытано в составе композиции известных присадок. По методу К. К. Папок (ГОСТ 23175–78) была исследована термоокислительная стабильность масла М-11 без присадки, с композицией присадок, включающей присадку ИХП-21, и с заменой в составе композиции антиокислителя ИХП-21 на бензиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид. Термоокислительная стабильность при 250°С масла М-11 без присадки составляет 20 мин, масла с бензиламинотил-2-гидрокси-

5-метоксифенилсульфидом в концентрации 1% — 65 мин, с присадкой ИХП-21 в концентрации 1% — 60 мин, с той же присадкой в концентрации 2,4% — 70 мин.

Для выявления зависимости противокоррозионных свойств от состава и строения, синтезированные аминотильные производные *о*-гидроксиалкилтиофенолов испытывали в составе дизельного масла М-11 по ужесточенному методу НАМИ (ГОСТ 20502–75) в присутствии 0,02% нафтената меди в течение 25 ч при 140°С (пластинки свинцовые) [15]. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Как видно, среди исследуемых соединений высокую противокоррозионную активность проявляют *трет*-бутиламинотил- и бензиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфиды (соединения 2 и 4), которые практически устраняют коррозионную агрессивность минерального масла М-11. В то же время, метиламинотил-, диэтиламинотил-, дибутиламинотил-, пиперидинометил-, морфолинометил-2-гидрокси-5-

метоксифенилсульфиды (соединения 1, 5–8) слабо влияют на противокоррозионные свойства масла, что, по-видимому, связано с неустойчивостью указанных соединений в присутствии кислорода при высокой температуре.

Используемые в технике смазочные масла не обладают достаточными защитными свойствами и не способны эффективно предохранять оборудование от коррозии как в процессе его эксплуатации, так и при кратковременном и длительном хранении. Исследовали влияние структуры и состава синтезированных соединений на консервационные свойства масла М-11 в различных климатических условиях. Испытания проводили в соответствии с системой комплексного исследования и оценки защитных свойств масел во влажной камере, в морской воде и при воздействии бромистоводородной кислоты по методикам, регламентируемым ГОСТ 9.054–75 и 9.041–74. Результаты испытаний показали, что аминотильные производные 2-гидроксиалкилтиофенолов являются достаточно эффективными защитными присадками [16–24].

Таблица 3

Номер соединения	Название соединения	Коррозия свинцовой пластинки, г/м ²	Торможение коррозии, %
1	Метиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	140,2/135,3	26,5/29,0
2	<i>трет</i> -Бутиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	20,5/5,0	89,3/97,3
3	Фениламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	22,3/9,5	88,5/95,5
4	Бензиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	18,7/4,6	90,2/97,4
5	Диэтиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	132,2/130,0	29,1/31,8
6	Дибутиламинотил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	131,5/125,0	31,0/34,4
7	Пиперидинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	129,0/126,3	32,3/33,8
8	Морфолинометил-2-гидрокси-5-метоксифенилсульфид	130,5/128,2	31,5/32,8

Примечание. Коррозия свинцовой пластинки в масле М-11 без присадки составляет 190 г/м².

В числителе — при концентрации присадки 0,5%, в знаменателе — 1%.

Известно, что при хранении и транспортировке свойства и химический состав масел меняются, в них образуются слизи, осадки. Это связано с жизнедеятельностью микроорганизмов, приводящей к микробиологической коррозии деталей и механизмов [25, 26].

Для борьбы с микробиологической коррозией используют различные механические и физико-химические методы [27]. Однако эти методы применимы далеко не во всех случаях и, кроме того, ни один из них не обеспечи-

вает такую эффективную защиту масла, как введение антимикробных присадок.

При исследовании *антимикробных свойств* синтезированных аминотетильных [2–5, 9], и фосфорзамещенных производных 2-гидрокси-5-алкилтиофенолов [3] использовали масло М-11, которое испытывали на стойкость к воздействию плесневых грибов (в соответствии с ГОСТ 9.052–88) и бактерий (в соответствии с ГОСТ 9.082–77). Результаты испытаний свидетельствуют о том, что азот-, серо- и фосфорзамещен-

ные производные 2-гидрокси-5-алкилтиофенолов являются эффективными ингибиторами микробиологического поражения масла и при концентрации 0,5–1% мас. вызывают гибель бактерий и грибов [28–30].

Таким образом, синтезированные и испытанные азот-, серо-, и фосфорзамещенные производные 2-гидрокси-5-алкилтиофенолов могут быть рекомендованы для дальнейшего широкого исследования в качестве многофункциональных присадок к маслам.

The antioxidation, anticorrosion, protecting, antimicrobial properties of previously synthesized nitrogen-, sulfur-, and phosphorus-substituted derivatives of 2-hydroxy-5-tert-alkyl thiophenols containing several functional groups and heteroatoms have been studied. It is shown that these compounds can be recommended as multifunctional oil additives.

Key words: *lubricating oils, multifunctional additives, antioxidation, anticorrosion, and antimicrobial properties, functional groups.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулиев А. М. Химия присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 311 с.
- Кулиев А. М., Алиев Ш. Р., Мамедов Ф. Н. и др. — Журнал органической химии. — 1976. — № 12. — С. 426–431.
- Кулиев А. М., Алиев Ш. Р., Мамедов Ф. Н. и др. — Журнал общей химии. — 1977. — № 11. — С. 2492–2496.
- Мамедов Ф. Н., Алиев Ш. Р., Мовсумзаде М. М. и др. — В кн.: Тезисы докладов XIII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. — Рига: Зинатие, 1974. — С. 113–114.
- Мовсумзаде М. М., Новрузова Н. А., Алиев Ш. Р. — Журнал органической химии. — 1996. — № 10. — С. 1552–1554.
- Васильев Р. Ф., Карпунин О. К., Шляпинтох В. Я. — Журнал физической химии. — 1961. — Т. 35. — С. 461–467.
- Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров. — М.: Пищепромиздат, 1961. — 269 с.
- Ингольд К. У. — Успехи химии. — 1964. — Т. 33. — С. 1107–1115.
- Фарзалиев В. М., Алиев А. С., Денисов Е. Т. и др. — В кн.: Тезисы докладов III конференции по жидкофазному окислению органических соединений. — Минск, 1975. — С. 122–123.
- Кулиев А. М., Денисов Е. Т., Фарзалиев В. М. и др. — В кн.: Труды II Международного симпозиума «Исследование механизма действия присадок». — Галле, 1976. — С. 105–106.
- А.с. 696723 (СССР).
- Кязимов В. М., Мовсумзаде М., Мамедов Ф. Н. и др. — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по синтезу, технологии и применению присадок к смазочным материалам. — Дрогобыч, 1982. — С. 4–6.
- Фарзалиев В. М., Алахвердиев М. А., Бабаи Р. М. и др. — Журнал прикладной химии. — 2003. — № 8. — С. 1321–1324.
- Саблина З. А., Гуреев А. А. Присадки к моторным топливам. — М.: Химия, 1977. — 225 с.
- Мовсумзаде М. М., Новрузова Н. А., Алиев Ш. Р. и др. — ХТТМ. — 1994. — № 5. — С. 16–18.
- Эльзович И. И., Алиев Ш. Р., Мамедов Ф. Н. и др. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 1998. — № 6. — С. 47–49.
- Мовсумзаде М. М., Алиев Ш. Р., Новрузова Н. А. и др. — В кн.: Тезисы докладов II Республиканской конференции, посвященной 25-летию Института химии присадок. — Баку, 1990. — С. 105.
- Алиев Ш. Р., Новрузова Н. А., Мовсумзаде М. М. — В кн.: Первая Бакинская Международная конференция по нефтехимии. — Баку, 1994. — С. 152.
- Мовсумзаде М. М., Новрузова Н. А., Алиев Ш. Р. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 1996. — № 7. — С. 37–38.
- Алиев Ш. Р., Новрузова Н. А. — В кн.: Тезисы докладов IV Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции. — Баку, 1998. — С. 169.
- Фарзалиев В. М., Алиев Ш. Р., Бабаи Р. М. и др. — В кн.: Азербайджанско-башкирский семинар по проблеме получения новых активных добавок и присадок к топливам и маслам. — Уфа, 1999. — С. 32–33.
- Фарзалиев В. М., Алиев Ш. Р., Алахвердиев М. А. и др. — В кн.: Тезисы докладов VI Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции. — Баку, 2000. — С. 153.
- Пат. 20000149 (Азербайджан).
- Алиев Ш. Р., Бабаи Р. М., Алахвердиев М. А. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2005. — № 4. — С. 38–39.
- Литвиненко С. Н. Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов. — М.: Химия, 1974. — 350 с.
- Фарзалиев В. М., Аббасова М. Т., Солтанова З. К. и др. — Азербайджанский химический журнал. — 2006. — № 2. — С. 26–29.
- Паушкин Я. М., Работнова И. А., Вишнякова Г. П. и др. — Прикладная биохимия и микробиология. — 1970. — № 6. — С. 728–731.
- Мовсумзаде М. М., Новрузова Н. А., Алиев Ш. Р. — В кн.: Тезисы докладов II Бакинской Международной конференции по нефтехимии. — Баку, 1996. — С. 160.
- Алиев Ш. Р., Бабаи Р. М., Алахвердиев М. А. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2000. — № 3. — С. 37–38.
- Мовсумзаде М. М., Алиев Ш. Р., Керимова Я. М. и др. — Там же. — 2008. — № 5. — С. 48–52.

В. М. Фарзалиев, М. Т. Аббасова, З. К. Солтанова,
Г. Б. Бабаева, Н. П. Ладохина, Г. М. Кулиева

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

Исследование зависимости биологической активности 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов от строения молекулы

Приведены результаты микробиологических испытаний впервые синтезированных 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов, различающихся определенными структурными фрагментами в гетероцикле или заместителе при атоме азота.

Выявлена взаимосвязь между химическим строением и антимикробной активностью указанных соединений. Показано, что наличие в молекулах 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов связанного формальдегида не является фактором, определяющим антимикробную активность этих соединений. Активность и специфичность их действия зависят от характера гетероцикла, а также от состава и строения заместителей при атоме азота.

Ключевые слова: 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканы, смазочно-охлаждающие жидкости, антимикробные свойства, биоповреждение, биоциды.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), применяемые в металлообрабатывающей промышленности, при хранении и транспортировке и, особенно, в процессе эксплуатации претерпевают негативные изменения вследствие протекающих в них микробиологических процессов [1, 2]. Как известно, СОЖ представляют собой 2–15%-ные водные растворы или эмульсии масел и различных присадок. Такие растворы являются хорошей питательной средой для многих видов микроорганизмов, присутствующих в окружающей среде. Микроорганизмы, непосредственно потребляя компоненты СОЖ как источник энергии, либо воздействуя на них продуктами своего метаболизма, ухудшают состав, эксплуатационные и санитарно-гигиенические свойства этих жидкостей. Это создает значительные трудности в применении СОЖ и сокращает в несколько раз срок их эксплуатации.

Наиболее эффективным методом защиты СОЖ от микробиологического поражения является введение в них небольших количеств антимикробных присадок — биоцидов, способных предотвращать или тормозить начавшиеся микробиологические процессы.

В патентной и периодической литературе описано много соединений, используемых в качестве антимикробных присадок к СОЖ. Однако ввиду адаптации микроорганизмов к применяемым длительное время биоцидам, универсальных средств защиты СОЖ практически не существует. В связи с этим актуальными задачами являются поиск новых биоцидных присадок и выявление зависимости между их строением и биологической активностью. Полученные результаты могут стать основой целенаправленного синтеза новых высокоэффективных биоцидов оптимальной структуры.

Благодаря высокой реакционной способности и возможности

использования в различных областях народного хозяйства, 1,3-оксазациклоалканы привлекают большое внимание исследователей [3, 4]. Поиск биологически активных веществ в ряду производных 1,3-оксазациклоалканов привел к выявлению среди них соединений с высокой биологической активностью.

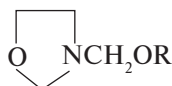
По мнению некоторых исследователей, антимикробные свойства 1,3-оксазациклоалканов, содержащих связанный формальдегид, обусловлены их способностью к гидролитическому расщеплению с выделением формальдегида. Последний, обладая алкилирующими свойствами, может реагировать с различными нуклеофильными участками биосубстратов (гидроксильными, сульфгидрильными, карбоксильными и аминокгруппами), в результате чего рост микроорганизмов подавляется. Однако нельзя не учитывать и то обстоятельство, что антимикробные свойства этих соединений могут быть обу-

словлены не только токсическим действием активной части молекулы, но и природой ее «несущей» части, т. е. оксазациклоалкановым фрагментом.

Нами разработан метод «трех-компонентной» конденсации—гетероциклизации 1,2- и 1,3-алканоламинов с формальдегидом и гидроксилсодержащими соединениями. Данный метод позволил впервые получить ряд 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов с различными заместителями в положении 3 [5]. Аналогично конденсацией—гетероциклизацией алканоламинов с формальдегидом и гликолями были получены [(1,3-оксазациклоалкан-3-ил)метокси]алканы [6].

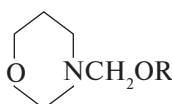
Цель данной работы — исследование антимикробных свойств синтезированных нами производных 1,3-оксазациклоалканов:

- 3-алкил(бензил)оксиметил-1,3-оксазациклопентанов



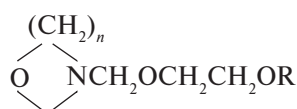
где $R = (C_3H_7) \dots (C_{10}H_{21}), C_6H_5CH_2$;

- 3-алкил(бензил)оксиметил-1,3-оксазациклогексанов



где $R = (C_3H_7) \dots (C_{10}H_{21}), C_6H_5CH_2$;

- 3-[2-алкил(фенил)оксиэтоксиметил]-1,3-оксазациклоалканов



где $n = 2, 3, R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$;

- α, ω -бис[(1,3-оксазациклоалкан-3-ил)метокси]алканов



где $n = 2, 3, R = (CH_2)_2, CH_2C(CH_3)_2CH_2, (CH_2)_2O(CH_2)_2$.

Антимикробные свойства соединений исследовали по отношению к основным физиологическим группам микроорганизмов (аэробных и анаэробных бактерий и грибов), поражающих СОЖ.

Использовали эмульсионные СОЖ (Укринол-1М, Аквол-2, ИХП-45 Э), полусинтетические (Аквол-11, Аквапол-1) и синтетические (Аквол-10М, Синко-1). Для каждого соединения в составе этих СОЖ определяли биоцидную концентрацию. Испытания, помимо микробиологических исследований, включали: определение растворимости 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов в воде и рабочей эмульсии; проверку совместимости этих соединений с концентратом СОЖ; оценку влияния биоцидных концентраций указанных соединений на основные эксплуатационные и физико-химические свойства СОЖ.

Соединения в оптимальной концентрации вводили в рабочие эмульсии или растворы как поражающих микроорганизма ми СОЖ с общим количеством микроорганизмов (ОКМ), равным 10^5 – 10^7 клеток/мл, так и в свежеприготовленные СОЖ, поражение которых происходило во времени под действием микро-

флоры окружающей среды. Через каждые 7 сут. отбирали пробы эмульсий (или растворов) СОЖ для определения количества различных физиологических групп микроорганизмов. Во время испытаний контролировали также физико-химические характеристики, наиболее полно характеризующие качество эмульсии (или раствора) СОЖ: pH, антикоррозионные свойства, стабильность, пенообразование, устойчивость пены, цвет, запах. В качестве контрольного образца использовали СОЖ без биоцида.

В табл. 1 приведена оптимальная биоцидная концентрация в составе СОЖ ИХП-45Э 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов, различающихся определенными структурными фрагментами в гетероцикле или в заместителе при атоме азота.

Испытания показали, что 3-алкил(бензил)оксиметил-1,3-оксазациклоалканы в концентрациях 0,15–0,3 и 0,01–0,06% мас. полностью подавляют развитие соответственно аэробных и анаэробных бактерий, а в концентрации 0,15–0,3% мас. — развитие плесневых грибов.

В табл. 2 приведено влияние 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов на физико-химические характеристики

Таблица 1

Биоцид	Оптимальная биоцидная концентрация, %, для защиты от		
	бактерий		грибов
	аэробных	анаэробных	
3-Алкил(бензил)оксиметил-1,3-оксазациклопентаны (1,3-оксазолидины)	0,15–0,3	0,01–0,06	0,15–0,3
3-Алкил(бензил)оксиметил-1,3-оксазациклогексаны (тетрагидро-1,3-оксазины)	0,1–0,25	0,01–0,06	0,15–0,3
3-[2-Алкил(фенил)оксиэтоксиметил]-1,3-оксазациклоалканы	0,05–0,25	0,01–0,08	0,08–0,25
α, ω -Бис-[(1,3-оксазациклоалкан-3-ил)-метокси]алканы	0,08–0,2	0,01–0,06	0,1–0,25
Гротан ВК	0,15–0,25	0,06	1–1,2
Флорачит	0,15–0,25	0,06	0,5–0,8
Додиген	0,15–0,25	0,03	0,3–0,5
Эмульсия СОЖ ИХП-45Э (3%-ная) без биоцида	Полное поражение	Полное поражение	Полное поражение

Таблица 2

Биоцид	Характеристики СОЖ в соответствии с ГОСТ 6243–75				
	pH	коррозия	стабильность кон- центра́та СОЖ	совместимость с кон- центра́том СОЖ	стабильность эмульсии
3-Алкил(бензил)оксиметил-1,3-оксазолидины	9,8	Выдерживает	Выдерживает	Совмещается	Соответствует требованиям
3-Алкил(бензил)оксиметил-тетрагидро-1,3-оксазины	9,8	То же	То же	То же	То же
3-[2-Алкил(фенил)оксиэтоксиметил]-1,3-оксазациклоалканы	9,9	То же	То же	То же	То же
α,ω -Бис[(1,3-оксазациклоалкан-3-ил)метокси]алканы	9,8	То же	То же	То же	То же
Гротан	9,6	То же	Не выдерживает	Не совмещается	То же
Флорачит РА	9,6	То же	То же	То же	То же
Додиген	9,1	Не выдерживает	То же	То же	То же
Эмульсия СОЖ ИХП-45Э (3%-ная) без биоцида	9,5	Выдерживает	Выдерживает	То же	То же

СОЖ. Сравнение антимикробных свойств и данных о влиянии на эксплуатационные свойства СОЖ известных биоцидов и 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов свидетельствует о том, что последние отличаются более широким спектром антимикробного действия, большей эффективностью и не влияют на физико-химические и эксплуатационные свойства СОЖ.

Для оценки длительности антимикробного действия испытуемых соединений их вводили в свежеприготовленные эмульсии (или растворы) СОЖ в количестве 0,15% и наблюдали за ростом микроорганизмов во времени. Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о том, что 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканы обеспечивают защиту СОЖ от поражения микроорганизмами более 4 мес. В контрольных же пробах (СОЖ без биоцида) наблюдался интенсивный рост микроорганизмов — ОКМ достигало величины 10^{11} клеток/мл (при предельно допустимом ОКМ, равном 10^5 клеток/мл). Поражение сульфатвосстанавливающими бактериями — наиболее активными разрушителями СОЖ — уже через месяц составило 100%.

Эффективность 3-органилоксиметил-1,3-оксаза-

циклоалканов исследовали также в составе рабочей эмульсии (или раствора) СОЖ, пораженной микроорганизмами при ОКМ, равном 10^7 клеток/мл, в том числе грибов — 10^3 клеток/мл (табл. 4). Испытания показали, что все синтезированные соединения по истечении одних суток снижают ОКМ в 3%-ной рабочей эмульсии СОЖ Укринол-1М с 10^7 до $10-10^3$ клеток/мл. Далее содержание микроорганизмов уменьшается до нуля и на этом уровне сохраняется до конца испытаний.

Полученные данные свидетельствуют о том, что синтезированные соединения являются

эффективными ингибиторами микробиологического поражения СОЖ, при этом их бактерицидные свойства лучше, чем фунгицидные. Особенно высокую эффективность эти соединения проявляют в отношении анаэробных бактерий.

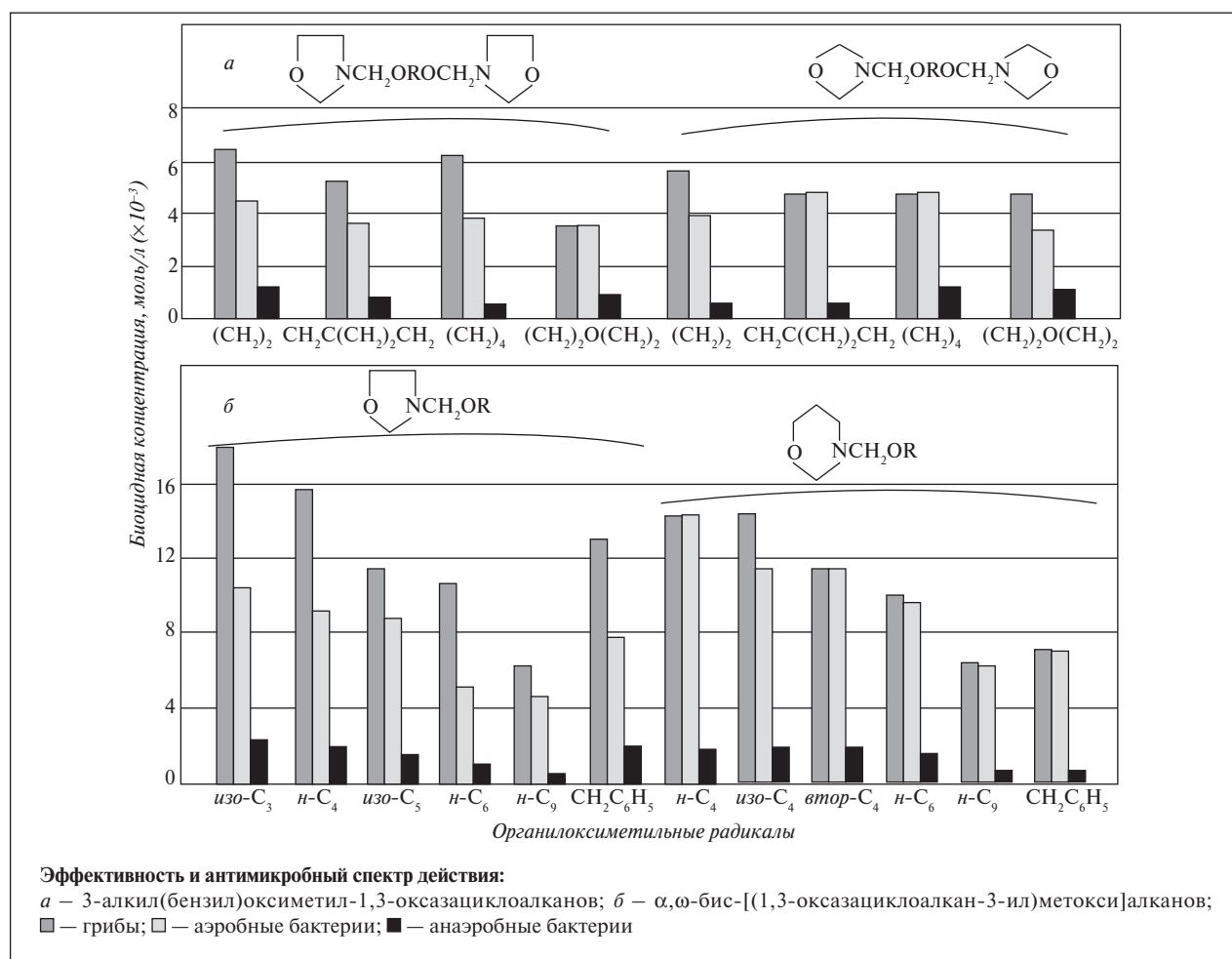
Физико-химические, эксплуатационные и санитарно-гигиенические свойства эмульсий и растворов СОЖ, содержащих 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканы, оставались на первоначальном уровне, у незащищенных же СОЖ отмечалось снижение pH с 9,5 до 7,5, ухудшение антикоррозионных свойств (появление очагов кор-

Таблица 3

Биоцид	Общее количество микроорганизмов, клеток/мл, после испытания длительностью, сут.							
	1	7	14	30	60	90	120	150
3-Алкил(бензил)оксиметил-1,3-оксазолидины	0	0	0	0	0	0	10	10
3-Алкил(бензил)оксиметил-тетрагидро-1,3-оксазины	0	0	0	0	0	0	0	0
3-[2-Алкил(фенил)оксиэтоксиметил]-1,3-оксазациклоалканы	0	0	0	0	0	0	0	0
α,ω -Бис-[1,3-оксазациклоалкан-3]алканы	0	0	0	0	0	0	0	0
Вазин	0	0	0	10^3	10^6	10^7	Полное поражение	
Гротан	10^2	10	0	10^3	10^5	10^7	10^9	Полное поражение
Флорачит РА	10^2	0	0	10^3	10^5	10^8	10^9	Полное поражение
Эмульсия СОЖ ИХП-45Э (3%-ная) без биоцида	10^2	10^5	10^6	10^{11}	Эмульсия расслоилась, коррозия			

Таблица 4

Биоцид	Содержание микроорганизмов, клеток/мл, после испытания длительностью, сут				
	0	1	7	14	30
<i>Bakterium flavum</i>					
3-Изопропилоксиметил-1,3-оксазолидин	10 ⁴	10 ³	10 ²	0	0
3-н-Бутилоксиметилтетрагидро-1,3-оксазин	10 ⁴	10 ²	10	0	0
5-Метил-3-(2-метоксиэтокси)метил-1,3-оксазолидин	10 ⁴	10 ³	10	0	0
1,5-Бис-[(1,3-оксазолидин-3-ил)метокси]-3-оксапентан	10 ⁴	10 ²	10	0	0
Вазин	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁷	10 ⁹
Флорачит РА	10 ⁴	10 ⁵	4·10 ⁵	10 ⁷	10 ⁹
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>					
3-Изопропилоксиметил-1,3-оксазолидин	10 ⁴	10 ²	0	0	0
3-н-Бутилоксиметилтетрагидро-1,3-оксазин	10 ⁴	10 ²	0	0	0
5-Метил-3-(2-метоксиэтокси)метил-1,3-оксазолидин	10 ⁴	10 ²	0	0	0
1,5-Бис-[(1,3-оксазолидин-3-ил)метокси]-3-оксапентан	10 ⁴	10 ²	10	10	0
Вазин	10 ⁴	0	0	10 ³	10 ⁴
Флорачит РА	10 ⁴	10 ⁵	10 ³	4·10 ³	8·10 ²
<i>Penicillium canescens</i>					
3-Изопропилоксиметил-1,3-оксазолидин	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
3-н-Бутилоксиметилтетрагидро-1,3-оксазин	10 ³	10 ²	10	0	0
5-Метил-3-(2-метоксиэтокси)метил-1,3-оксазолидин	10 ³	10 ²	10	0	0
1,5-Бис-[(1,3-оксазолидин-3-ил)метокси]-3-оксапентан	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
Вазин	10 ³	10 ⁵	10 ⁴	4·10 ³	10 ⁵
Флорачит РА	10 ³	10 ⁵	10 ³	5·10 ²	10 ³
<i>Aspergillus niger</i>					
3-Изопропилоксиметил-1,3-оксазолидин	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
3-н-Бутилоксиметилтетрагидро-1,3-оксазин	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
5-Метил-3-(2-метоксиэтокси)метил-1,3-оксазолидин	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
1,5-Бис-[(1,3-оксазолидин-3-ил)метокси]-3-оксапентан	10 ³	10 ²	0	0	0
Вазин	10 ³	10 ⁵	10 ⁶	5·10 ⁶	10 ⁷
Флорачит РА	10 ³	10 ⁵	10 ⁷	5·10 ⁸	10 ⁹
<i>Trichoderma viride</i>					
3-Изопропилоксиметил-1,3-оксазолидин	10 ³	10 ²	10	0	0
3-н-Бутилоксиметилтетрагидро-1,3-оксазин	10 ³	10 ²	0	0	0
5-Метил-3-(2-метоксиэтокси)метил-1,3-оксазолидин	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
1,5-Бис-[(1,3-оксазолидин-3-ил)метокси]-3-оксапентан	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
Вазин	10 ³	10 ⁵	10 ⁷	10 ⁹	10 ⁹
Флорачит РА	10 ³	10 ⁵	10 ⁷	4·10 ⁹	10 ¹¹
<i>Furasium sp.</i>					
3-Изопропилоксиметил-1,3-оксазолидин	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
3-н-Бутилоксиметилтетрагидро-1,3-оксазин	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
5-Метил-3-(2-метоксиэтокси)метил-1,3-оксазолидин	10 ³	10 ³	10	0	0
1,5-Бис-[(1,3-оксазолидин-3-ил)метокси]-3-оксапентан	10 ³	10 ³	10 ²	0	0
Вазин	10 ³	10 ⁵	10 ⁷	10 ⁸	4·10 ⁹
Флорачит РА	10 ³	5·10 ³	10 ³	10 ³	10 ²
<i>Candida albicans</i>					
3-Изопропилоксиметил-1,3-оксазолидин	10 ³	10 ²	10	0	0
3-н-Бутилоксиметилтетрагидро-1,3-оксазин	10 ³	10	0	0	0
5-Метил-3-(2-метоксиэтокси)метил-1,3-оксазолидин	10 ³	10	0	0	0
1,5-Бис-[(1,3-оксазолидин-3-ил)метокси]-3-оксапентан	10 ³	10 ²	0	0	0
Вазин	10 ³	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁷	5·10 ⁸
Флорачит РА	10 ³	10 ³	10 ⁴	5·10 ⁴	10 ³



розии), расслоение эмульсии, а к концу испытания — повышенное пенообразование до 900 см³ (при норме 700 см³).

Эмульсии, защищенные 3-органилосиметил-1,3-оксазациклоалканами, отличались высокими санитарно-гигиеническими свойствами, в то время как СОЖ без биоцидов через 2 недели обладала резким запахом сероводорода, а в воздухе рабочей зоны были обнаружены продукты деструкции СОЖ — сероводород, диоксид серы, оксид углерода в концентрациях, превышающих ПДК.

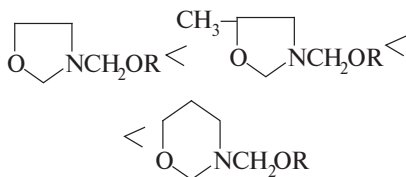
Для выявления связи между строением и антимикробным действием синтезированных соединений удобно рассматривать их, разделив по группам в зависимости от строения гетероциклической части молекулы.

В результате исследований во всех группах 3-органилосиметил-1,3-оксазациклоалканов найдены отчетливые закономерности зависимости антимикробного действия от строения органилосиметильного радикала. Наблюдается усиление антимикробной активности с увеличением органилосиметильного радикала, т. е. каждый последующий член гомологического ряда как в группах 1,3-оксазолидина, так и тетрагидро-1,3-оксазина биологически более активен, чем предыдущий (см. рисунок, а и б). Увеличение антимикробной активности, по-видимому, связано с тем, что введение каждой новой CH₂-группы дает еще одну ван-дер-ваальсову связь, увеличивающую адсорбционные силы, которые связывают соединение с рецептором в микроорганизме [7].

При сравнении антимикробных свойств соединений установлено, что соединения с алкоксигруппами изостроения по силе фунгицидного действия превосходят изомеры нормально-го строения. Замена алкильного (или бензильного) заместителя на этоксиэтильный или этоксифенильный сопровождается усилением фунгицидных свойств. Повышение антимикробной активности наблюдается также при переходе от пятичленного гетероцикла к шестичленному.

По-видимому, однотипное действие 3-органилосиметил-1,3-оксазациклоалканов на клетки микроорганизмов различных физиологических групп не является случайным и позволяет предположить единый биохимический механизм торможения роста клетки.

Увеличение антимикробной активности производных в следующем порядке



показывает, что активность не возрастает с повышением со-

держания в молекуле связанного формальдегида. Поэтому можно предположить, что антимикробная активность обусловлена аминометилирующим (алкилирующим) действием этих соединений, а не реакциями формальдегида, выделяющегося при их гидролизе [8].

Таким образом, нами установлено, что 3-органил оксиметил-

1,3-оксазациклоалканы обладают высокими антимикробными свойствами, обеспечивают длительную защиту СОЖ от микробиологического поражения. Антимикробная активность и специфичность действия этих соединений зависят от характера гетероцикла, а также от состава и строения заместителей, входящих в их молекулу.

The results of microbiological tests of 3-organilhydroxymethyl-1,3-oxazacycloalkanes, which are synthesized for the first time and are distinguished by specific structural fragments in the heterocycle or in the substituent at the nitrogen atom are reported. A correlation between the chemical structure and the antimicrobial activity of these compounds is established. It is shown that the presence of bound formaldehyde in the molecules of 3-organilhydroxymethyl-1,3-oxazacycloalkanes is not a determining factor for the antimicrobial activity of these compounds. The activity and specificity of action of these compounds depend on the nature of the heterocycle as well as on the composition and structure of the substituents at the nitrogen atom.

Key words: 3-organilhydroxymethyl-1,3-oxazacycloalkanes, lubricating-cooling fluids, antimicrobial properties, biodeterioration, biocides.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов А. А., Смирнов В. Ф. Биоповреждения в промышленности и защита от них. — Горький: ГГУ, 1980. — 81 с.
2. Sato Mutuo. — Petrotech. — 1993. — V. 16. — N 2. — P. 162–170.
3. Рахманкулов Д. А., Латыпова Ф. Н., Злотский С. С. — Синтез и биологическая активность 1,3-дигетероциклоалканов. — М.: НИИТЭХИМ, 1985. — 24 с.
4. Brenner B., Browne J., Gunawardana W. K. — Heterocycles. — 1982. — V. 19. — N 4. — P. 709.
5. Фарзалиев В. М., Аббасова М. Т., Солтанова З. К. и др. — Азербайджанский химический журнал. — 2005. — № 4. — С. 23–26.
6. Фарзалиев В. М., Аббасова М. Т., Солтанова З. К. и др. — Там же. — 2006. — № 2. — С. 26–30.
7. Альберт Э. Избирательная токсичность. — М.: Мир, 1974. — 431 с.
8. Рапопорт И. А. — Докл. АН СССР. — 1946. — Т. 54. — № 51. — С. 65.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

М. Абдалла, И. Заафарани, К. С. Хаиру, Ю. Емад

Umm Al-Qur University, Makkah Al Mukaramha, (Saudi Arabia)
Benha University (Benha, Egypt)

Природные масла как ингибиторы коррозии нержавеющей стали в растворах гидроксида натрия

Эффективность ингибирования коррозии нержавеющей стали 304 в 0,1 М растворе гидроксида натрия природными маслами — петрушки, латука, кунжута, рукколы и сладкого миндаля — исследовали методами гальваностатической и потенциодинамической поляризации, а также электрохимической импеданс-спектроскопии. Выявлено, что эффективность ингибирования увеличивается с концентрацией масел. Ингибирующее действие этих масел обусловлено адсорбцией их основных компонентов на поверхности стали. Процесс адсорбции описывается изотермой Ленгмюра.

Обнаружено, что введение хлорид-ионов в раствор гидроксида натрия ускоряет питтинговую коррозию стали в результате смещения потенциала питтингообразования в сторону более отрицательных значений. Добавление природных масел в раствор гидроксида натрия, содержащий хлорид-ионы, смещает потенциал питтингообразования в сторону более положительных значений, что свидетельствует об увеличении сопротивления стали питтинговой коррозии.

Сопротивление переносу заряда с концентрацией масел в растворе увеличивается, а емкость двойного слоя — уменьшается.

Ключевые слова: природные масла, нержавеющая сталь, ингибитор, коррозия, адсорбция.

Для защиты стали от коррозии широко применяют ингибиторы коррозии — органические соединения, содержащие атомы азота, кислорода и серы [1–6]. Эффективность ингибиторов определяется характеристиками поверхности металла и наличием в молекулах ингибиторов полярных групп, ответственных за адсорбцию на поверхности металла. Опасность многих синтетических ингибиторов для окружающей среды стала основной причиной исследований возможности применения природных масел в качестве ингибиторов коррозии. Природные масла недороги, доступны, экологически безопасны, их получают из возобновляемых источников сырья [7]. В предыдущих работах [8–10] представлены результаты исследования некоторых природных масел как ингибиторов коррозии металлов и сплавов. Цель данной работы — исследование эффективности ингибирования общей и питтинговой коррозии

нержавеющей стали 304 в 0,1 М растворе гидроксида натрия маслами петрушки, латука, кунжута, рукколы и сладкого миндаля.

Использованная в экспериментах нержавеющая сталь имела следующий химический состав (% мас.): углерод — 0,07, марганец — 2, кремний — 1, фосфор — 0,05, сера — 0,02, хром — 19,5, никель — 10,5, остальное — железо. Электрод в форме цилиндрического стержня прикрепляли к стеклянной трубке «пирекс» с помощью нейтрального воска, оставляя открытой поверхность, равную 1 см². Предварительно электрод полировали наждачной бумагой разных типов до гладкой поверхности, обезжиривали ацетоном, промывали бидистиллированной водой и протирали фильтровальной бумагой. Все растворы готовили с использованием бидистиллированной воды. Электрохимическая ячейка описана в работе [11].

Гальваностатическую поляризацию изучали с помощью потен-

циостата с программным обеспечением PS6 для вычисления параметров коррозии. Использовали ячейку с тремя перегородками, содержащую насыщенный каломельный электрод сравнения и вспомогательный электрод (платиновую фольгу).

Потенциодинамическую поляризацию изучали при скорости сканирования 1 мВ/с с использованием потенциостата Wenking (тип POS 73). Кривые зависимости плотности тока от потенциала получали с помощью регистрирующего прибора типа PL 3.

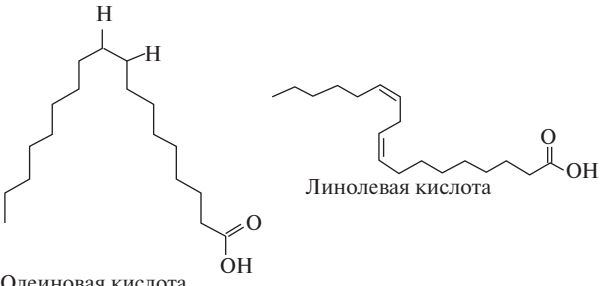
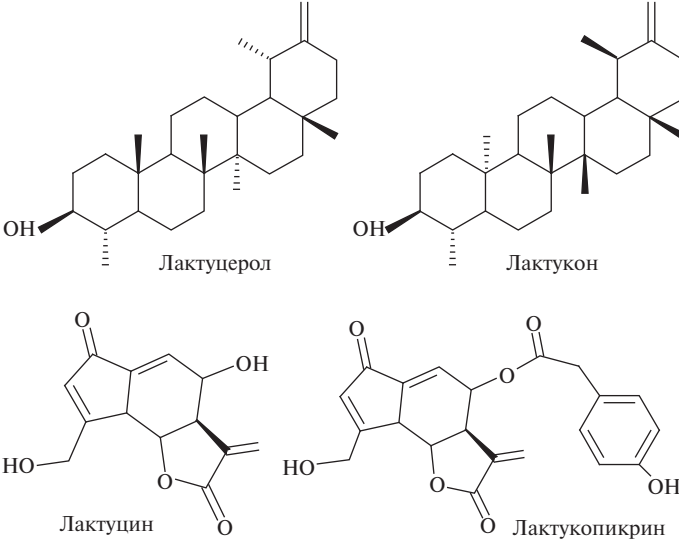
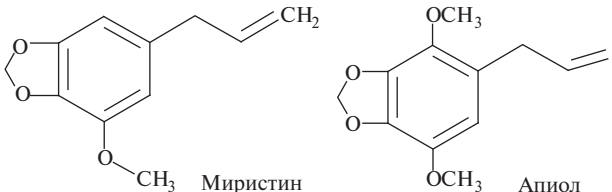
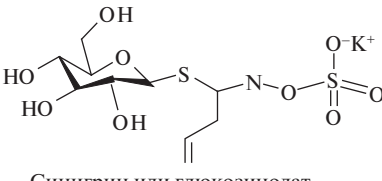
Эффективность ингибирования IE (в %) исследуемыми маслами коррозии стали вычисляли по уравнению:

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

где $I_{\text{corr.add}}$ и $I_{\text{corr.free}}$ — плотность тока коррозии в присутствии и отсутствие ингибиторов.

Исследование электрохимической импеданс-спектроскопии проводили с использованием стеклянной ячейки с тремя элект-

Таблица 1

Масло	Структурные формулы основных компонентов
Сладкого миндаля и кунжута	 Олеиновая кислота Линолевая кислота
Латука	 Лактуцерол Лактукон Лактуцин Лактукопикрин
Петрушки	 Миристицин Апиол
Рукколы	 Синигрин или глюкозинолат

тродами, аналогичной той, которая использовалась при изучении гальваностатической поляризации. Эксперименты проводили при $25 \pm 1^\circ\text{C}$, при потенциале разомкнутой цепи, в интервале частот от 1 кГц до 1 ГГц, при амплитуде возмущения сигнала 10 мВ с использованием системы IM6e (Zahner Electric, Германия) и персонального компьютера. По результатам измерения строили диаграммы Найквиста. Из этих

диаграмм с помощью определения разности импеданса при низких и высоких частотах находили сопротивление переносу заряда R_{ct} , как показано в работе [12]. Емкость двойного слоя C_{dl} вычисляли из уравнения:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\max} R_{ct}},$$

где $f_{\max}$ — частота, при которой мнимая часть импеданса Z_{imag} максимальна.

Эффективность ингибирования и степень заполнения поверхности стали маслами вычисляли из уравнений:

$$IE = [(R_{ct} - R_{ct}^0)/R_{ct}]100;$$

$$\theta = [(R_{ct} - R_{ct}^0)/R_{ct}],$$

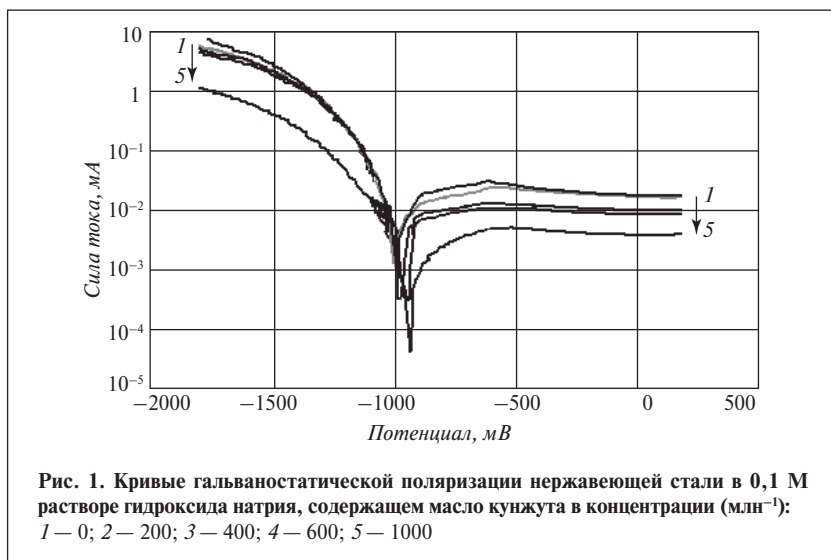
где R_{ct}^0 и R_{ct} — сопротивление переносу заряда в отсутствие и присутствии ингибиторов.

Структурные формулы основных компонентов исследуемых масел приведены в табл. 1 [13, 14].

На рис. 1 приведены кривые гальваностатической поляризации нержавеющей стали в 0,1 М растворе гидроксида натрия, содержащем масло кунжута в различных концентрациях. Аналогичные кривые были получены для других масел (не показаны). Видно, что с увеличением концентрации масла скорость реакции анодного растворения уменьшается. При этом кривые «сила тока — потенциал» смещаются в сторону меньшего катодного потенциала, а катодные линии Тафеля — в сторону большего катодного потенциала.

Исследуемые масла, как и другие адсорбционные ингибиторы, способны к избирательной адсорбции, т. е. адсорбируются на внутренней части двойного электрического слоя. Адсорбированные вещества вытесняют часть ионов H_3O^+ с внешней плоскости Гельмгольца. Это ограничивает доступность поверхности металла реакционно-способным ионам H_3O^+ . Иными словами, масла блокируют поверхность стали, поэтому скорость реакции выделения водорода уменьшается и, следовательно, уменьшается скорость суммарной реакции коррозии.

В табл. 2 показано влияние концентрации природных масел в растворе на плотность тока коррозии I_{corr} , катодную b_c и анодную b_a константы Тафеля, эффективность ингибирования и степень заполнения поверхности стали.



Видно, что с увеличением концентрации масел потенциал коррозии E_{corr} немного смещается в сторону более отрицательных значений, плотность тока коррозии уменьшается, а эффективность ингибирования повышается. Это подтверждает ингибирующее действие исследуемых масел. Масла влияют и на анодные, и на катодные процессы, т. е. выступают как ингибиторы смешанного типа. Эффективность ингибирования уменьшается в ряду масел:

кунжута > латука > сладкого миндаля > петрушки > рукколы.

Процесс адсорбции исследуемых масел на поверхности нержавеющей стали можно описать изотермой, характеризующей зависимость степени заполнения поверхности стали от концентрации масел в объеме раствора при постоянной температуре. Степень заполнения поверхности можно вычислить из уравнения:

$$\theta = 1 - (1 - I_{corr,add}/I_{corr,free}).$$

Для выбора изотермы, наилучшим образом описывающей адсорбцию масел на поверхности стали, использовали данные табл. 2. Было выявлено, что адсорбция исследуемых масел описывается изотермой Ленгмюра:

$$C/\theta = 1/K + C,$$

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

График зависимости C/θ от C — прямая (рис. 2), что доказывает правильность выбора изотермы

Ленгмюра. Из этого следует вывод, что адсорбированные молекулы масла не взаимодействуют между собой. Константа равновесия процесса адсорбции связана со свободной энергией адсорбции G_{ads}^0 [15, 16]:

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

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; 55,5 — концентрация воды в растворе, моль/л.

Вычисленные для процесса адсорбции всех масел на поверхности нержавеющей стали значения K и G_{ads}^0 приведены в табл. 3. 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

Таблица 2

Содержание масла в растворе, млн ⁻¹	$-b_a$, мВ/10	$-b_c$, мВ/10	$-E_{corr}$, мВ	I_{corr} , мА/см ²	θ	IE, %
<i>Без ингибитора</i>						
0	124	135	1010	0,0780	—	—
<i>Масло сладкого миндаля</i>						
200	337	145	1028	0,0050	0,9359	93,59
400	347	152	1038	0,0039	0,9500	95,00
600	350	160	1049	0,0031	0,9603	96,03
1000	353	171	1087	0,0029	0,9628	96,28
<i>Масло латука</i>						
200	226	268	1021	0,0092	0,8821	88,21
400	233	273	1032	0,0067	0,9141	91,41
600	235	383	1043	0,0046	0,9410	94,10
1000	242	408	1035	0,0013	0,9833	98,33
<i>Масло петрушки</i>						
200	125	140	1016	0,0023	0,9705	97,05
400	138	148	1032	0,0017	0,9782	97,82
600	142	151	1049	0,0014	0,9821	98,21
1000	150	176	1071	0,0010	0,9872	98,72
<i>Масло рукколы</i>						
200	169	115	1019	0,0099	0,8729	87,29
400	108	125	1031	0,0079	0,8987	89,87
600	167	132	1043	0,0048	0,9385	93,85
1000	180	145	1051	0,0046	0,9410	94,10
<i>Масло кунжута</i>						
200	248	122	1014	0,0020	0,9744	97,44
400	268	134	1029	0,0019	0,9756	97,56
600	275	146	1047	0,0013	0,9828	98,28
1000	287	154	1080	0,0004	0,9949	99,49

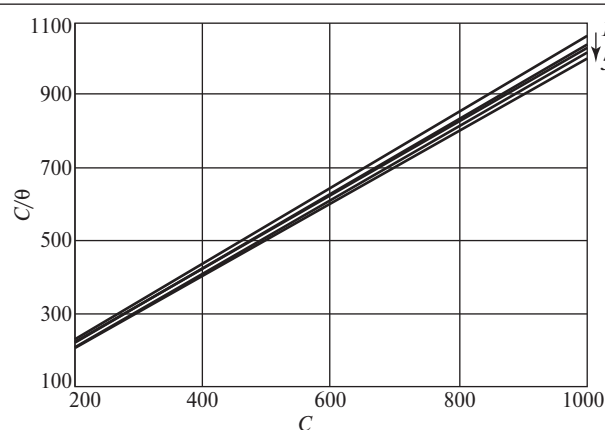


Рис. 2. Изотермы адсорбции Ленгмюра масел:
1 — рукколы; 2 — петрушки; 3 — миндаля; 4 — латука; 5 — кунжута

Таблица 3

Масло	<i>K</i>	$-\Delta G_{\text{ads}}^0$, Дж/моль
Миндаля	0,128	4457,82
Латука	0,026	839,11
Петрушки	0,194	5404,48
Рукколы	0,043	1972,46
Кунжута	0,117	4258,74

самопроизвольном характере адсорбции исследуемых масел на поверхности стали.

Влияние концентрации хлорида натрия на питтинговую коррозию нержавеющей стали в 0,1 М растворе гидроксида натрия исследовали методом потенциодинамической анодной поляризации. На рис. 3 приведены кривые потенциодинамической анодной поляризации электродов из нержавеющей стали, полученные при скорости сканирования 1 мВ/с. Видно, что повышение содержания ионов Cl^- ведет к скачкообразному увеличению плотности тока коррозии при определенном потенциале, что свидетельствует о разрушении пассивирующей пленки и инициировании образования коррозионных язв. С увеличением концентрации ионов Cl^- потенциал питтингообразования смещается в сторону более отрицательных значений. Разрушение пассивирующей пленки можно объяснить адсорб-

цией хлорид-ионов на поверхности этой пленки с образованием электростатического поля между пленкой и раствором. Когда напряженность электростатического поля достигает определенной величины, адсорбированные

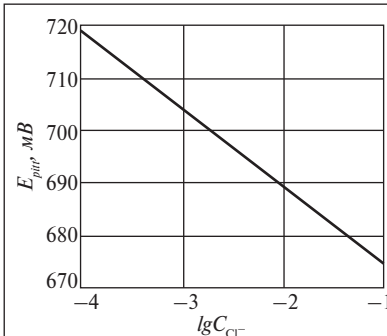


Рис. 4. Зависимость потенциала питтингообразования нержавеющей стали от концентрации хлорид-ионов

анионы начинают проникать внутрь пассивирующей пленки, инициируя питтинговую коррозию. На поверхности электродов после проведения экспериментов были заметны питтинги, число которых на единицу площади поверхности увеличивалось с концентрацией ионов Cl^- .

На рис. 4 приведен график зависимости потенциала питтингообразования E_{pitt} от логарифма молярной концентрации Cl^- хлорид-ионов. Эта зависимость может быть описана уравнением:

$$E_{\text{pitt}} = a_1 - b_1 \lg C_{\text{Cl}^-},$$

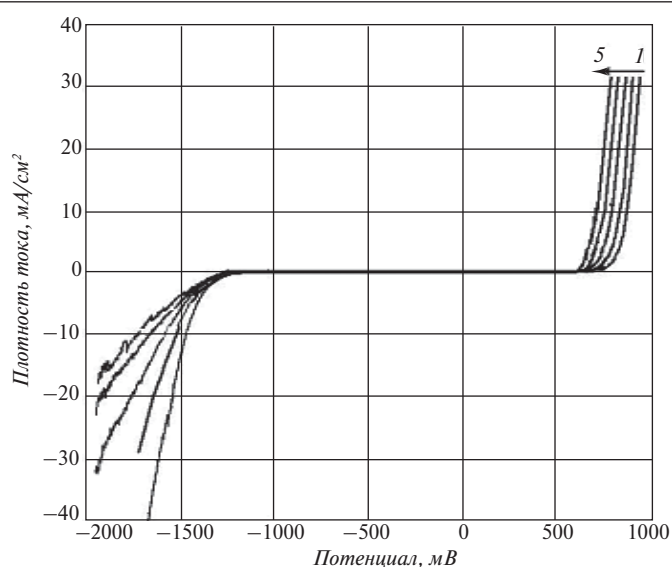
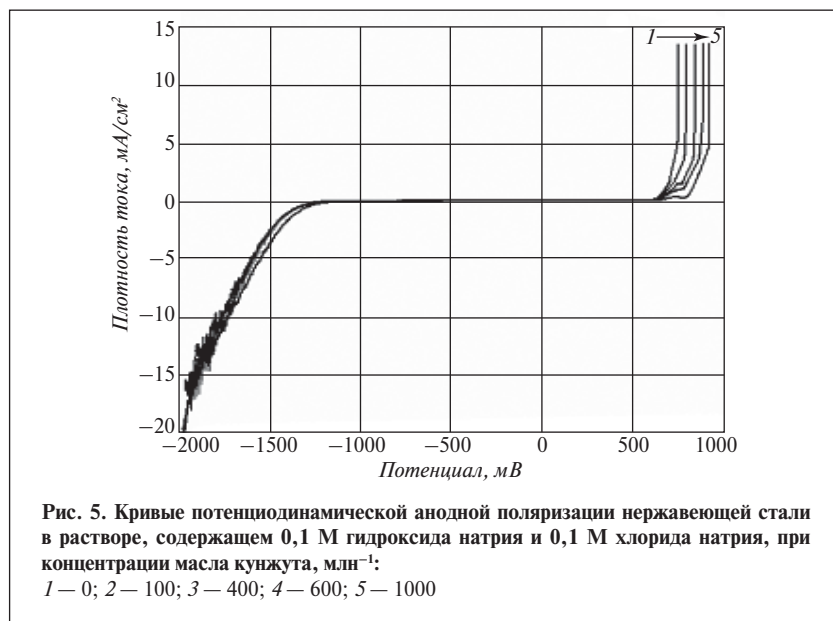


Рис. 3. Кривые потенциодинамической анодной поляризации нержавеющей стали в 0,1 М растворе гидроксида натрия при концентрации хлорида натрия (М):
1 — 0; 2 — 10^{-4} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 0,01; 5 — 0,1



где a_1 , b_1 — константы, зависящие от природы электрода и типа агрессивного аниона.

Как уже было отмечено, с увеличением концентрации хлорид-ионов потенциал питтингообразования смещается в сторону более отрицательных значений, что свидетельствует о разрушении пассивирующей пленки и иницировании питтинговой коррозии.

На рис. 5 приведены кривые потенциодинамической анодной поляризации (скорость сканирования 1 мВ/с) нержавеющей стали в растворе, содержащем 0,1 М гидроксида натрия и 0,1 М хлорида натрия при разных концентрациях масла кунжута. Аналогичные кривые были получены для других масел (не показаны). Видно, что повышение концентрации масла увеличивает потенциал питтингообразования, что свидетельствует об увеличении устойчивости стали к питтинговой коррозии.

Зависимость потенциала питтингообразования стали от логарифма концентрации (млн⁻¹) различных масел отображена на рис. 6. Увеличение концентрации масел повышает потенциал питтингообразования в соответствии с уравнением:

$$E_{pit} = a_2 + b_2 \lg C,$$

где a_1 , b_1 — константы, зависящие от типа ингибитора, агрессивного аниона и металла.

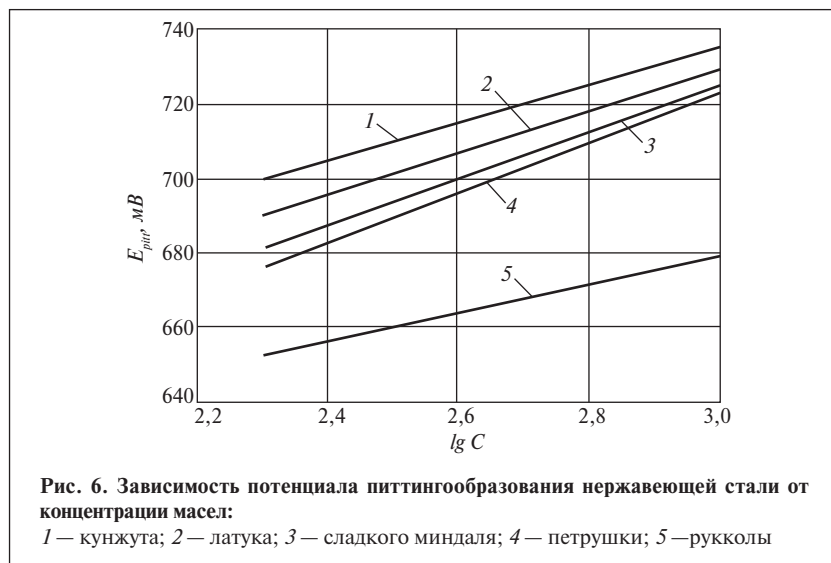
Эффективность ингибирования уменьшается в ряду масел:

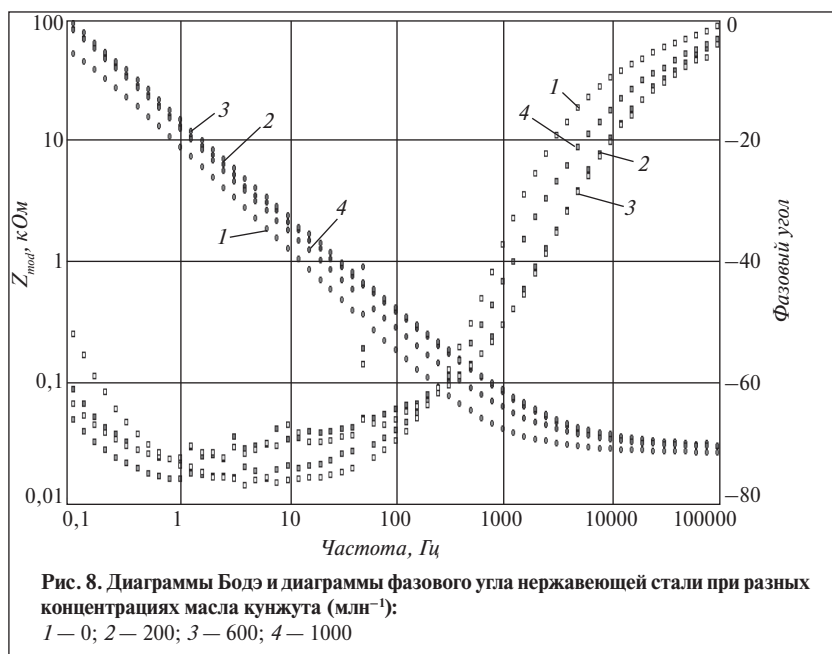
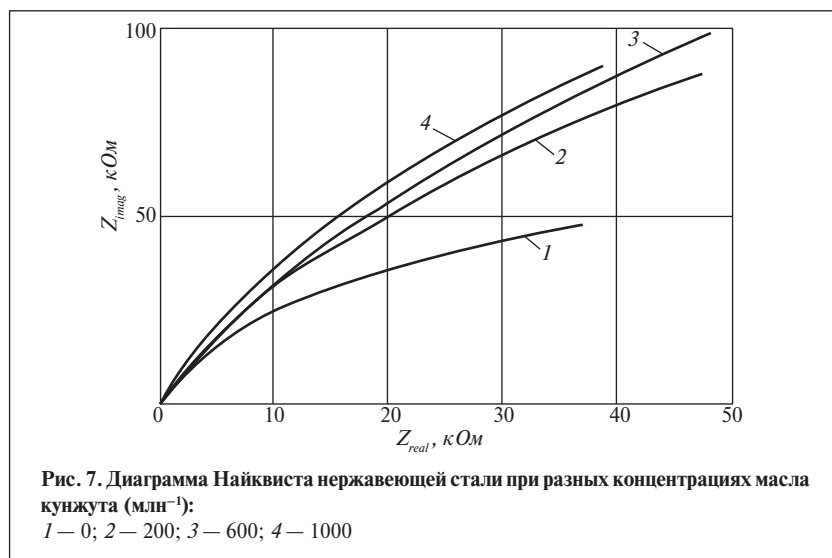
кунжута > латука > сладкого миндаля > петрушки > рукколы.

Электрохимическая импеданс-спектроскопия позволяет получить подробную информацию о процессе защиты металла от коррозии с помощью полимеров, анодной пленки и других покрытий [17].

Методом электрохимической импеданс-спектроскопии при

температуре 25°C исследовали коррозию нержавеющей стали в 0,1 М растворе гидроксида натрия в отсутствие и присутствии природных масел в разных концентрациях. На рис. 7 и 8 приведены соответственно диаграммы Найквиста и Бодэ для стали в 0,1 М растворе гидроксида натрия в присутствии масла кунжута. Аналогичные кривые были получены для остальных масел (не показаны). Было обнаружено, что диаметр окружностей, соответствующих кривым, увеличивается с концентрацией масла. Уменьшение емкостной кривой объясняется шероховатостью и неоднородностью поверхности, поскольку эта емкостная полуокружность связана с диэлектрическими свойствами и толщиной защитной оксидной пленки [18]. Видно, что каждая диаграмма полного сопротивления состоит из большой емкостной петли с небольшой дисперсией частоты (индуктивная дуга). Наличие этой дуги объясняется адсорбированными на аноде промежуточными продуктами, влияющими на анодный процесс [19, 20]. По этим соображениям индуктивную дугу не учитывали.





Диаграммы импеданса для всех растворов состояли из характеристических полуокружностей. Это свидетельствует о том, что процесс растворения стали определяется переносом заряда, а присутствие ингибиторов не влияет на механизм процесса растворения стали.

Спектры импеданса анализировали, аппроксимируя данные с помощью простой модели эквивалентной цепи (рис. 9). Эта цепь содержала сопротивление R_s , эквивалентное сопротивлению раствора, и двухслойный

конденсатор емкостью C_{dl} , расположенный параллельно сопротивлению переноса заряда R_{ct} . Значения R_{ct} и C_{dl} для нержавеющей стали в 0,1 М растворе гидроксида натрия, содержащем масла в разной концентрации, приведены в табл. 4.

Полученная диаграмма импеданса показывает, что коррозия стали главным образом определяется процессом переноса заряда. Анализируя данные табл. 4, следует отметить, что R_{ct} увеличивается с концентрацией ингибиторов, что свидетельствует о повышении

эффективности ингибирования. Емкость двойного слоя с увеличением концентрации ингибиторов уменьшается, что обусловлено адсорбцией компонентов масел на поверхности электрода с образованием защитной пленки. Эффективность ингибирования уменьшается в ряду масел:

кунжута > латука > сладкого миндаля > петрушки > рукколы.

Из результатов проведенных исследований очевидно, что эффективность масел как ингибиторов коррозии зависит от природы масла и его концентрации. С увеличением концентрации масел в растворе наблюдается следующее:

- уменьшение плотности тока коррозии;
- повышение эффективности ингибирования;
- увеличение степени заполнения поверхности;
- смещение потенциала питтингообразования в сторону положительных значений;
- увеличение сопротивления переносу заряда.

Результаты наблюдений свидетельствуют о том, что ингибирование коррозии обусловлено адсорбцией масел на поверхности раствор/металл. Природа взаимодействия ингибитора с поверхностью металла может быть объяснена с точки зрения параметров адсорбции [21, 22]. На процесс ингибирования влияет много факторов [23]: число активных центров в молекуле ингибитора, плотность заряда, размер молекулы, ее структура, тип взаимодействия с поверх-

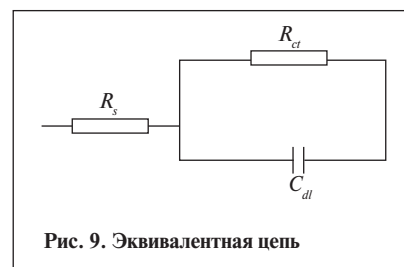


Таблица 4

Концентрация масла в растворе, млн ⁻¹	R_{cp} , КОМ	$C_{dl} \cdot 10^5$, Ф	IE, %
<i>Без ингибитора</i>			
0	113,3	2,329	—
<i>Масло миндаля</i>			
200	1484,0	2,174	92,36
600	1790,0	1,943	93,67
1000	1982,8	1,872	94,28
<i>Масло латука</i>			
200	1128,5	2,749	89,96
600	1254	2,176	90,96
1000	1364,8	2,938	91,69
<i>Масло петрушки</i>			
200	944,8	3,597	88,00
600	1136,4	3,180	90,03
1000	1264,8	2,579	91,04
<i>Масло рукколы</i>			
200	888,5	2,925	87,24
600	996,4	3,596	88,62
1000	1054,8	2,183	89,25
<i>Масло кунжута</i>			
200	768,5	2,310	85,25
600	876,4	1,894	87,07
1000	984,8	1,955	88,49

Electrochemical techniques, e.g., galvanostatic, potentiodynamic anodic polarization, and electrochemical impedance spectroscopic methods, were used to investigate the inhibiting effect of some natural oils, viz., parsley, lettuce, sesame, and sweet almond oils, on the corrosion of 304 stainless steel in 0.1 M NaOH solution. It is shown that the inhibition efficiency increases with increase in the concentration of these oils. The inhibition action was attributed to the adsorption of the basic components of these oils on the stainless steel surface. The adsorption process is described by Langmuir isotherm. It was found that incorporation of chloride ions in 0.1 M NaOH solution accelerates pitting corrosion of the stainless steel as a result of shifting of the pitting potential toward more negative values. Addition of the investigated natural oils to the alkaline solutions containing chloride ions shifts the pitting potential toward more positive values, indicating increased resistance of the steel to pitting corrosion. With increase in the concentration of the investigated oils in the solution the charge transfer resistance increases, while the capacitance of the double layer decreases.

Key words: natural oils, 304 stainless steel, inhibitor, corrosion, adsorption.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xian Ghong Li, Schuduan Dang, Hui Fu. — Corros. Sci. — 2011. — V. 53. — P. 3241.
2. Abdallah. M. — Motor. Chem. and Phys. — 2003. — V. 82. — P. 768.
3. Fouda A. S., Abdallah M., Al Ashrey S. M. et al. — Desalination. — 2010. — V. 250. — P. 538.
4. Fouda A. S. — Corros. Sci. — 2009. — V. 51. — P. 868.
5. Cheng X. L., Ma H. Y., Chem S. H. et al. — Ibid. — 1999. — V. 41. — P. 321.
6. Abd El. Maksound, Fouda A. S. — Mater. Chem. and Phys. — 2005. — V. 93. — P. 84.
7. Singh A., Ahamad I., Singh V. K. et al. — J. Solid State Electrochem. — 2011. — V. 15. — P. 1087.
8. Abdallah M., Al Karanee S. O., Abdel Fattah A. A. — Chem. Eng. Comm. — 2010. — V. 197. — P. 1446.
9. Abdallah M., Al Karanee S. O., Abdel Fattah A. A. — Ibid. — 2009. — V. 196. — P. 1406.
10. Abdallah M., Radwan M. A., Shohayeb S. M. et al. — Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2010. — V. 46. — N 5. — P. 354.
11. El-Etre A. Y. — J. Colloid Interface Sci. — 2007. — V. 314. — P. 578.
12. Tsuru T., Haruyama S., Boshoku G. — J. Japan Soc. Corros. Eng. — 1978. — V. 27. — P. 573.
13. Truitt E. B., Duritz G., Ebersberger E. M. — Proc. Soc. Exp. Biol. Med. — 1963. — V. 1112. — P. 647.
14. Hubant Richard D. — J. Agric. Food Chem. — 2006. — V. 54. — N 7. — P. 2678.
15. Kliskic M., Radosevic J., Gndic S. — J. Appl. Electrochem. — 1994. — V. 27. — P. 947.
16. Abdallah M. — Bull Electrochem. — 2000. — V.16. — N 6. — P. 258.
17. Hoar T. P., Wood. G. G. — J. Electrochim. Acta. — 1964. — V. 7. — P. 333.
18. Metikos M., Hukovic B. R., Gwabac Z. et al. — J. Appl. Electrochem. — 1994. — V. 24. — P. 772.
19. Caprani A., Epelboin I., Morel Ph. et al. — In: Proceedings of the 4th European Sym. on Corros. Inhibitors, Ferrara, Italy, 1975. — P. 571.
20. Epelboin I., Keddami M., Takenouti H. — J. Appl. Electrochem. — 1972. — V. 2. — P. 71.
21. Sekine I., Sabongi M., Hagiuda H. et al. — J. Electrochem. Soc. — 1992. — V. 139. — P. 3167.
22. Li X., Deng S., Fen H. et al. — Electrochem. Acta. — 2009. — V. 54. — P. 4089.
23. Fouda A. S., Mousa M., Taha F. et al. — J. Corros. Sci. — 1986. — V. 26. — P. 719.
24. Abdallah M. — Ibid. — 2004. — V. 46. — P. 1981.
25. Al Nawaiser F. M., Abdallah M., El. Mossalamy E. H. — Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2011. — V. 47. — N 1. — P. 66.

ностью металла и способность формировать с ней комплекс [24, 25]. Зная структурные формулы основных компонентов исследуемых масел, предположить формирование комплекса молекул масла и поверхности металла невозможно. Это подтверждает, что ингибирование происходит благодаря адсорбции молекул ингибитора на поверхности стали. Адсорбционный слой играет роль барьера между поверхностью металла и агрессивным раствором.

Порядок ингибиторов по эффективности ингибирования, вычисленной разными методами, совпадает, что свидетельствует о сходимости экспериментальных данных. Расхождение значений эффективности ингибирования, полученных различными методами, обусловлено разными условиями проведения экспериментов.

М. И. Рустамов, Х. И. Абад-заде, Г. С. Мухтарова,
Х. Г. Гадилов, З. А. Гасимова, Н. Х. Эфендиева

Институт нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана (г. Баку)

Рациональная утилизация полимерных отходов

Основное количество отходов полиэтилентерефталата, полиэтилена и других полимеров либо закапывается в землю, либо сжигается, что нецелесообразно с экономической и опасно с экологической точек зрения. Для решения этой проблемы разработана технология утилизации отходов пластмасс разных видов путем их совместного гидрокрекинга с мазутом в присутствии суспендированного катализатора с получением моторных топлив. Показано, что при осуществлении гидрокрекинга без рециркуляции остатка выход светлых фракций при переработке смесей мазута с полимерами составляет 90%, тогда как при переработке чистого мазута – 70%.

Ключевые слова: гидрокрекинг, мазут, полиэтилентерефталат, полиэтилен, суспендированный катализатор.

Объем потребления пластмасс каждые десять лет удваивается. В ряду применяемых в настоящее время полимеров особое место занимает полиэтилентерефталат (ПЭТ), который используется с 1978 г. Этот полимер занял 100% мирового рынка бутылочной тары объемом 0,33–5 л, используемой для упаковки прохладительных напитков, пива, масла, соков и т. д. На данный момент ПЭТ является наиболее распространенным пластиком не только в пищевой и упаковочной, но и в химической промышленности, где он применяется для производства волокон, пленок, композиционных материалов. В Европе за прошедшее десятилетие объем производства упаковки из ПЭТ повысился с 300 тыс. до 1,5 млн т/год [1].

Увеличение объема потребления полимерных материалов ведет к накоплению неразлагающихся отходов. Каждый год человечество производит около 400 млн т отходов, среди которых значительная доля принадлежит полимерным и пластиковым отходам — пакетам, бутылкам, упаковке и др. В общей массе полимерных отходов отходы ПЭТ занимают примерно 25%. Объем отходов ПЭТ в России составляет 18,4 млн

т/год [1]. Использование только пластмассовой упаковки сопряжено с образованием отходов в количестве 40–50 кг на одного человека в год. Жизненный цикл полиэтиленового (ПЭ) пакета измеряется сутками, после чего он отправляется, в лучшем случае, на свалку, где он будет храниться сотни лет, поскольку ПЭ и многие другие полимеры и пластики не поддаются микробиологическому разложению. Можно сказать, что, в конечном счете, выбрасывается нефть. Закапывание полимерных отходов в почву приводит к постепенному накоплению в ней токсичных веществ, которые превращают ее в бесплодную пустыню. Сжигание полимерных отходов приводит к выделению в атмосферу ряда очень опасных для здоровья человека и окружающей среды токсичных соединений, в частности, диоксинов, обладающего канцерогенным действием.

Самой передовой европейской страной в области использования альтернативных источников энергии является Германия, где биотопливо производится не только из рапса и подсолнечника, но и из древесных отходов и мусора. Руководитель мусороперерабатывающей компании «Namos» (г. Пенцберг) Райнер Ленлахнер в

интервью германской газете «VDI-Nachrichten» обещает, что его фирма не будет конкурировать с нефтедобытчиками из Саудовской Аравии, а намерена решать исключительно проблемы утилизации отходов. На установках «Alphakat» компания производит бензин и дизельное топливо из пластиковых пакетов, бутылок из-под йогурта и газированной воды.

В Германии в год утилизируется до 24,5 млн т мусора, среди которых пластиковые отходы составляют 4–5 млн т. Самая маленькая установка по утилизации полимеров из 1500 кг мусора производит 500 л качественного дизельного топлива, стоимость производства 1 л которого обходится компании «Namos» в 15–23 евроцента.

В РХТУ им. Д. И. Менделеева изобретена оригинальная термokatалитическая технология, позволяющая превращать полиэтиленовые пакеты и пластиковые бутылки в бензин и топливные газы [2].

Однако до сих пор не решена проблема утилизации бутылок из ПЭТ, полиэтиленовых пакетов и других пластмасс с получением углеводородного сырья по причине отсутствия оригинальных недорогих технологий.

Нами разработана технология утилизации отходов пластмасс разных видов — ПЭ с алифатической и ПЭТ с ароматической базовой структурами путем их совместного гидрокрекинга с мазутом в присутствии суспендированного катализатора. В результате внедрения данного процесса обеспечивается не только утилизация опасных и практически неразлагающихся отходов, но и получение востребованных продуктов — компонентов моторных топлив.

Эксперименты по гидрокрекингу проводили во вращающемся

автоклаве объемом 1 л в атмосфере водорода без катализатора и в присутствии суспендированного катализатора с размером частиц 10–15 мкм. Во всех опытах использовали мазут с содержанием углерода и водорода соответственно 85,2 и 10,2% мас. В мазут добавляли ПЭТ и ПЭ. В качестве катализаторной добавки использовали систему никель + соль молибдена и никель на кизельгуре.

Процесс гидрогенизационной переработки мазута с добавками полимеров и катализатора осуществляли при температуре 420–

440°C, давлении водорода 5–7 МПа в течение 20–30 мин. После выгрузки из реактора жидкие продукты отделяли от отработанного катализатора фильтрованием, выщелачивали 5–10%-ным раствором гидроксида натрия. После этого продукты подвергали ректификации с получением целевых фракций — бензиновой н.к.—180°C, дизельной 180–360°C и остатка > 360°C. Выход жидких продуктов составлял 90–95% мас от смесового сырья. Для достижения полной конверсии непрореагировавший остаток

Таблица 1

Показатели	Номер опыта						
	1	2	3	4	5	6	7
Состав исходной смеси	Мазут + 5% ПЭТ	Мазут + 5% ПЭТ + Ni + Mo	Мазут + 2,5% ПЭТ + 2,5% ПЭ + Ni + Mo	Мазут + 2,5% ПЭТ + 5% Ni на кизельгуре	Мазут + 25% ПЭ + Mo + Ni	Мазут + 2,5% ПЭ + Mo + Ni	Мазут + 25% ПЭ + 2,5% Ni на кизельгуре
<i>Характеристики гидрогенизата</i>							
Плотность при 20°C, кг/м ³	825,2	820,0	812,0	815,0	803,0	810,0	801,0
Фракционный состав , °C							
н.к.	65	66	70	60	54	55	53
10% об.	93	100	102	101	92	100	91
20	125	129	121	127	123	129	125
30	149	143	150	161	138	161	140
40	183	180	181	190	175	187	178
50	215	214	213	230	225	226	220
60	241	242	241	251	246	248	245
70	287	284	283	291	281	292	280
80	345	344	339	342	339	345	340
выкипает (%) до температуры, °C	85 до 355	86 до 355	88 до 335	86 до 365	90 до 360	90 до 360	89 до 355
<i>Характеристики дизельной фракции</i>							
Плотность при 20°C, кг/м ³	841,6	839,4	823,2	810,4	795,0	815,5	793,0
Содержание							
сульфирующихся, % об.	32	29–30	22	24	16	16	15
фактических смол, мг/100 мл	16	0	28	13	19	16	17
<i>Характеристики бензиновой фракции</i>							
Содержание фактических смол , мг/100 мл	4		6	2,5	1,2	1,6	1
Групповой углеводородный состав							
н-парафины	36,1	33,032	36,625	30,215	39,662	39,094	34,276
изопарафины	30,0	35,573	35,245	36,728	28,365	28,541	29,908
олефины	5,2	6,213	5,102	4,210	6,011	6,070	7,644
нафтены	19,3	17,045	14,763	20,287	16,081	15,729	18,849
ароматические	9,4	8,137	8,265	8,559	9,567	10,566	9,323
в том числе бензол	1,881	0,767	0,586	1,136	0,200	0,267	0
Октановое число (по ММ)	69,23	67,63	65,46	65,93	60,81	61,12	67,58

Таблица 2

Номер опыта	Состав исходной смеси	Распределение структурных групп водорода, %					Содержание групп углеводородов, % мас.			Цетановое число
		H _{ар}	H _{ол}	H _α	H _β	H _γ	ароматических	олефиновых	нафтено-парафиновых	
1	Мазут + 5% ПЭТ	8,1	0,3	12,3	40,2/13,9	25,2	30,0	1,3	68,7	43,4
2	Мазут + 5% ПЭТ + Ni + Mo	6,0	0,3	6,6	43,7/9,6	33,8	24,0	1,3	74,7	46,3
4	Мазут + 2,5% ПЭТФ + 5% Ni на кизельгуре	4,6	0,7	8,1	41,9/12,2	32,5	21,0	3,1	75,9	45,6
5	Мазут + 25% ПЭ + Ni + Mo	3,6	0,7	6,9	47,7/11,8	29,4	16,5	3,0	80,5	53,6
6	Мазут + 2,5% ПЭ + Ni + Mo	4,4	0,7	7,6	44,7/10,8	31,8	19,0	3,2	77,8	48,9
7	Мазут + 25% ПЭ + 2,5% Ni на кизельгуре	3,8	0,6	7,5	49,5/10,5	27,9	15,0	2,9	82,1	54,6
8	Мазут + 2,5% ПЭТ	6,8	0,3	10,5	43,2/11,5	27,7	26,0	1,3	72,7	45,8
9	Мазут + 25% ПЭ	4,0	0,5	7,4	48,4/10,8	28,9	18,0	2,1	79,9	53,2
10	Мазут + 2,5% ПЭТ + Ni + Mo	5,7	0,3	9,9	42,2/13,3	28,6	23,5	1,4	75,1	46,3

Обозначения. H_{ар}, H_{ол} — содержание атомов водорода соответственно в ароматических и олефиновых фрагментах; H_α — содержание атомов водорода в группах CH₃, CH₂ и CH, связанных с ароматическими кольцами; H_γ — содержание атомов водорода в группах CH₃ насыщенных структур (в терминальных метильных группах); H_β — содержание водорода в группах CH и CH₂ в парафиновых (в числителе) и нафтеновых (в знаменателе) фрагментах.

>360°С, содержащий частично закоксованную каталитическую добавку, возвращали в реактор в виде рециркулята.

Характеристики топливных фракций определяли стандартными методами. В дополнение к этому осуществляли также детальные исследования углеводородного состава фракций методом ¹H ЯМР-спектроскопии. Состав бензиновых фракций анализировали хроматографическим методом на приборе «Auto System» фирмы «Perkin Elmer». Характеристики продуктов переработки мазута в присутствии ПЭТ и ПЭ, полученных при оптимальных условиях (температура 430°С, давление 7 МПа), приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены характеристики дизельного топлива. Выход светлых нефтепродуктов достигает 90% об.

Содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции гидрокрекинга мазута в присутствии ПЭТ в концентрациях 2,5 и 5% (опыты 8 и 1 в табл. 2) по данным ЯМР составляет соответственно 26 и 30% мас. В при-

сутствии катализатора Ni + Mo содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции снижается до 23–24% мас (опыты 2 и 10). При добавлении в смесь с содержанием 2,5% ПЭТ катализатора Ni на кизельгуре содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции снижается до 21% мас. (опыт 4). Содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции гидрокрекинга мазута с добавлением 2,5% ПЭ в присутствии катализатора Ni + Mo составляет 19% мас. (опыт 6). При дальнейшем повышении содержания ПЭ до 25% содержание в дизельной фракции ароматических углеводородов снижается до 16,5% (опыт 5). При добавлении в эту же смесь 2,5% Ni на кизельгуре содержание ароматических углеводородов уменьшается до 15% мас. (опыт 7), а без катализатора составляет 18% мас. (опыт 9).

Как видно, продукты гидрокрекинга мазута с добавлением ПЭТ содержат больше ароматических углеводородов, чем продукты гидрокрекинга мазута

с добавлением ПЭ. Это объясняется тем, что продукты гидрокрекинга ПЭТ — ароматические углеводороды.

В результате переработки мазута в присутствии ПЭТ получали бензиновую фракцию с октановым числом 66–69 (по ММ) и дизельную фракцию с цетановым числом 43,4–46,3. Бензиновую фракцию после выделения бензолсодержащей фракции н.к.—85°С можно рекомендовать как сырье риформинга.

При гидрокрекинге мазута с добавлением ПЭ, характеризующегося относительно высоким содержанием водорода (14,3%) достигается высокая степень превращения сырья в светлые продукты с меньшим содержанием ароматических углеводородов (см. табл. 1, опыты 5–7). В бензиновой фракции с октановым числом 61–67,5 (по ММ) содержание бензола не превышает 0,267%, она является высококачественным сырьем риформинга. Цетановое число дизельной фракции составляет 49–54,6 (см. табл. 2, опыты 5, 6, 7, 9).

Любой полимер, независимо от его состава, физической формы (гранулы, пленки, бутылки и т. д.), цвета, температуры плавления может быть переработан предложенным методом без существенной подготовки сырья. Совместный гидрокрекинг нефтяных остатков и пластмасс позволяет достичь более высокой конверсии остатков в топливные фракции. Так, выход светлых фракций при гидрокрекинге мазута с добавлением полимеров составляет 90%, а при гидрокрекинге чистого мазута — 70% при аналогичных условиях.

Механизм предлагаемого процесса основан на следующих положениях:

- нефтяные остатки представляют собой коллоидно-дисперсную систему, в масляной фазе которой растворены высокомолекулярные твердые асфальтены с низким отношением $H : C$; асфальтены при термической переработке осаждаются в виде кокса благодаря образованию радикальных фрагментов с сильной тенденцией к конденсации и рекомбинации;

- осаждения кокса можно избежать насыщением водородом свободных валентностей радикальных фрагментов;

- пластмассы имеют высокое отношение $H : C$; в результате гидрокрекинга ПЭ и ПЭТ деполимеризуются в более про-

стые нетоксичные парафиновые, олефиновые, ароматические углеводороды, смесь которых подвергается дальнейшей переработке совместно с продуктами гидрокрекинга мазута с получением топливных фракций;

- при совместном гидрокрекинге мазута и пластмасс отношение $H : C$ сырья и, следовательно, ресурсы водорода значительно возрастают;

- чрезвычайно реакционно-способные продукты гидрокрекинга пластмасс способствуют стабилизации асфальтеновых фрагментов, имеющих тенденцию к коксообразованию.

The major bulk of the wastes of polyethylene terephthalate, polyethylene, and other polymers is either buried in the ground or burned, which is economically wasteful and ecologically hazardous. To tackle this problem, a technology of utilization of various types of plastics by their combined hydrocracking with residual fuel oil in the presence of a suspended catalyst with production of motor fuels has been developed. It is shown that when hydrocracking is implemented without residue recirculation, the yield of light fractions is 90% when residual fuel oil mixed with polymers is treated, whereas the yield is 70% when unmixed residual fuel oil is treated.

Key words: hydrocracking, residual fuel oil, polyethylene terephthalate, polyethylene, suspended catalyst.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пидунов Г. А., Михитарова З. А., Цейтлин Г. М. — Химическая промышленность. — 2001. — № 6. — С. 22–28.
2. Бензин из пластмассы. — Наука и жизнь. — 2004. — № 12. — С. 251.

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.