

доводить актуальність подальшого розвитку технологій виготовлення та більш поглибленого дослідження властивостей надлужних тиксотропних мастильних матеріалів.

2. Дослідження трибологічних властивостей надлужних сульфонатних мастил за загальновибраною методикою ГОСТ 9490 є явно недостатнім і потребує більш комплексних випробувань у ширшому діапазоні частот обертів і температур.

3. Борати кальцію діють синергетично з молекулами надлужного сульфонату кальцію і суттєво покращують трибологічні властивості мастила для пар тертя як з чорних, так і кольорових металів.

4. Гідроксистеарат кальцію залежно від навантажувально-швидкісних умов тертя впливає слабо або, навіть, погіршує змащувальні властивості надлужного сульфонатного мастила для сталевих пар тертя, проте, покращує їх для випадків тертя кольорових металів. Враховуючи його позитивний вплив на структурні параметри мастила, його рекомендують до використання з підбором оптимальної концентрації під час створення надлужних сульфонатних мастил багатоцільового призначення.

1. Ищук Ю.Л. *Состав, структура и свойства пластичных смазок*. К., 1996.
2. R.J. Muir. *High Performance Calcium Sulfonate Complex Lubricating Grease*. 3. ГОСТ 9490-74. *Метод определения смазывающих свойств смазочных материалов на четырехшариковой машине трения*. 4. ASTM D 2596-82. *Standard Method for Measurement of Extreme Pressure Properties of Lubricating Grease (Four-Ball Method)*. 5. ASTM D 2509-77. *Standard Method for Measurement of Extreme Pressure Properties of Lubricating Grease (Timken Method)*. 6. ASTM D 3704-96. *Standard Test Method for Wear Preventive Properties of Lubricating Greases Using The (Falex) Block on Ring Test Machine in Oscillating Motion*. 7. DIN 51 834. *Standard Test Method of Measuring Friction and Wear Properties of Lubricating Grease Using a High-Frequency, Liner-Oscillation (SRV) Test Machine*. 8. Мищук О. Поверхнева активність мастильних матеріалів різного функціонального призначення при термі. /Тези І наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості", м. Львів, 2-7 червня 1998 р. Львів: ВКП фірма "ВМС", 1998. С. 55. 9. O'Connor S.P., Crawford J., Moore A. /Abstr. of papers 8th Int. Colloquium, Esslingen, 1992. P. 7.7.1.

УДК 665.7.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОСТАВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ

© К.С. Днепровский¹, А.К. Головка¹, О.И. Ломовский², 2000

¹Институт химии нефти СО РАН, 634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 3;

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Россия, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Проведені дослідження перетворення бензинової фракції нафти в процесі механохімічного впливу в присутності

катализаторів: висококремнеземистого цеоліту в Н-формі (Н-ВКЦ); Н-ВКЦ з модифікуючими компонентами (Zn, Fe, Ni, Ag, Pt); фосфату цирконію; фосфорно-вольфрамової кислоти, промислового катализатора ИК-30.

Доведено, що механохімічний вплив на вуглеводневу суміш спричиняє збільшення вмісту пропану і бутану нормальної будови залежно від катализатора на 0,2-1,7 %, п'ятичленних вуглеводнів ізобудови C₅ та вищих на 1,2-1,9 %.

Перебіг хімічних перетворень під впливом механічної енергії тіл, які перемелюють, спричинено стисканням бульбашок газової фази, що призводить до локального підвищення температури до 450-500 °С.

The conversion of a gasoline oil fraction has been studied in the process of mechanochemical treatment in the presence of the following catalysts: high silica zeolite in H-form (H-ZSM); H-ZSM with modifying additives (Zn, Fe, Ni, Ag and Pt); zirconium phosphate; phosphoric-tungsten acid and commercial catalyst IK-30.

Mechanochemical treatment of a hydrocarbon mixture has been shown to increase the content of propane and butane of normal structure by 0.2-1.7 % depending on a catalyst and the content of five-membered hydrocarbons of isostructure C₅ and higher by 1.2-1.9 %.

Chemical conversions affected by the mechanical energy of milling bodies proceeded due to the compression of bubbles of a gaseous phase resulting in local temperature increase up to 450-500 °С.

Эффект активации протекания химических реакций при механическом воздействии на исходные реагенты нашел широкое применение в производстве различных неорганических веществ [1]. Существующие планетарные, виброцентробежные и другие механохимические реакторы, обеспечивают высокую энергонапряженность механической обработки и значительную производительность при их относительно малых габаритах.

Технологические схемы получения нефтепродуктов-автомобильных бензинов, дизельных топлив, смазочных масел характеризуются чрезвычайно громоздким аппаратурным оформлением и высокими энергетическими затратами. Активация химических реакций, протекающих при получении нефтепродуктов с помощью механического воздействия, дала бы возможность повысить эффективность этих производств в связи с упрощением аппаратурного оформления. Одновременно, применение малогабаритных механохимических реакторов в процессах нефтехимии позволит реализовать сравнительно экологически чистые технологии.

Цель настоящей работы – изучение возможных механохимических превращений углеводородов бензиновой фракции нефти в присутствии высококремнеземных цеолитов и опытных катализаторов в условиях интенсивной механической обработки.

Объектом исследования выбрана бензиновая фракция нефти Талаканского месторождения (Якутия), выкипающая в пределах 33-219 °С.

Выбор катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов обусловлен их широким применением в различных процессах нефтехимического синтеза. Исследования проводили на катализаторах цеолитного типа ZSM-5 – исходный высококремнеземный цеолит в активной H-форме (H-BKЦ) и H-BKЦ, содержащий в качестве модифицирующей добавки по 1.5 % масс. цинка, железа, никеля, серебра и платины.

Механохимическую обработку осуществляли при комнатной температуре в течение 1.5 час на центробежнопланетарной мельнице типа АГО-2, обеспечивающей ускорение воздействующих тел 80 g. Воздействующими телами использовали стальные шары диаметром 8 мм. Бензиновую фракцию и катализатор помещали в барабан мельницы в соотношениях соответственно 100:1.

Анализ исходной бензиновой фракции нефти и продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии на насадочной колонке с огнеупорным кирпичём, модифицированным 15 % масс. полифенилметилсилоксаном-4 (ПФМС-4). Чувствительность метода дает возможность определять содержание анализируемых компонентов в количествах сотых долей процента.

Специальными опытами было показано, что при отсутствии в барабане катализатора, изменений в индивидуальном углеводородном составе бензиновой фракции не происходит. Наличие в реакционном объеме катализатора приводит к механохимическим превращениям некоторых индивидуальных углеводородов бензиновой фракции.

Так, в частности, на катализаторе H-BKЦ, модифицированном Ni, проявляется максимальный эффект механоактивации следующих углеводородов: пропана, н-бутана, изобутана, изопентана, н-пентана, содержание которых увеличивается соответственно на 0.3, 1.1, 0.3, 0.6 и 1%.

Наибольшее повышение концентрации, по сравнению с исходной, из всех индивидуальных углеводородов, входящих в состав бензиновой фракции нефти, наблюдается у изооктана, максимальное превращение которого наиболее эффективно на катализаторе H-BKЦ, содержащем Zn, и составляет 2.6 %. Следующими по увеличению количества изооктана являются катализаторы с добавкой благородных металлов, Pt и Ag, обеспечивающих увеличение содержания изооктана на 2%. Влияние остальных катализаторов приблизительно одинаково и несколько ниже 2%.

H-BKЦ в чистом виде наиболее эффективен при образовании изодекана, его выход составляет 0.7 %. На H-BKЦ, модифицированном цинком преимущественно образуется бензол, содержание которого увеличивается на 0.25 %.

Кроме увеличения наблюдается также и снижение содержания некоторых индивидуальных компонентов, таких как н-октан, изононан, н-нонан, толуол, п,м-ксилолы и другие (см. табл. 1). Уменьшение содержания этих компонентов происходит на всех цеолитных катализаторах. Наиболее полно влияние механохимической активации на индивидуальный состав бензиновой фракции нефти показано в табл. 1.

Таблица 1

Индивидуальный состав бензиновой фракции и продуктов ее механохимической активации на цеолитных катализаторах (% масс.)

Компонент	Катализатор						
	исходная фракция	НВКЦ	НВКЦ + Zn	НВКЦ + Fe	НВКЦ + Ni	НВКЦ + Ag	НВКЦ + Pt
пропан	0.03	0.02	0.04	0.10	0.33	0.04	0.12
изобутан	0.06	0.10	0.14	0.31	0.33	0.18	0.32
н-бутан	0.44	0.65	0.86	1.46	1.58	1.03	1.53
изопентан	1.16	1.39	1.54	1.93	1.98	1.68	1.93
н-пентан	2.36	2.58	2.79	3.28	3.32	2.91	3.25
изогексан	3.62	3.66	3.78	3.95	3.94	3.81	3.97
н-гексан	6.13	6.10	6.27	6.44	6.43	6.34	6.47
циклопентан	0.23	0.22	0.22	0.22	0.24	0.28	0.25
гексен	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03
изогептан	6.57	6.34	6.32	6.44	6.11	6.34	6.29
н-гептан	10.15	9.92	9.77	9.77	9.76	9.68	9.59
циклогексан	0.83	0.78	0.84	0.79	0.99	0.91	0.87
изооктан	10.53	12.57	13.12	12.43	12.32	12.51	12.53
н-октан	8.96	8.42	8.34	8.33	8.27	8.37	8.28
изононан	12.42	11.37	11.13	10.77	10.88	11.43	10.42
н-нонан	9.31	8.93	8.75	8.80	8.44	8.80	8.54
бензол	1.07	0.94	1.31	0.96	1.02	1.02	1.04
толуол	2.49	2.22	2.18	2.13	2.08	2.28	2.23
изодекан	7.26	7.98	7.59	7.45	7.56	7.47	7.70
п,м-ксилол	6.13	5.40	5.45	5.23	5.33	5.59	5.39
н-декан	3.66	3.65	3.47	3.49	3.38	3.49	3.46
изопропилбензол	1.31	1.15	1.16	1.17	1.11	1.11	1.12
пропилбензол	0.43	0.44	0.57	0.38	0.41	0.41	0.49
этилтолуол	2.60	2.92	2.31	2.19	2.21	2.34	2.11
мезитилен	1.50	1.38	1.27	1.27	1.29	1.22	1.35
псевдокумол	0.79	0.88	0.76	0.64	0.68	0.75	0.74

В табл. 2 представлен групповой углеводородный состав бензиновой фракции нефти до и после механообработки на различных цеолитных катализаторах.

Полученные результаты показывают, что продукты механохимических превращений обогащаются газообразными углеводородами - содержание углеводородов C_2-C_4 возрастает в 2-4 раза, в зависимости от металла-модификатора катализатора Н-ВКЦ.

Содержание углеводородов изостроения возрастает на 1.2-1.9 % в зависимости от типа катализатора. При этом количество н-алканов C_3 и выше, а также ароматических углеводородов уменьшается. Существенного изменения в количественном содержании циклоалканов не отмечено.

По сравнению с исходной бензиновой фракцией продукты её механохимической обработки характеризуются повышенным на 1-2 пункта О.Ч., что обусловлено образованием углеводородов изостроения.

Таблица 2

Групповой состав бензиновой фракции и продуктов ее механохимической активации на цеолитных катализаторах

Катализатор	Содержание углеводородов, % масс.					О.Ч.
	C ₄ -	н-C ₅ +	изо-C ₅ +	цикло-алканы	арены	
исход. фракция	0.5	40.6	41.6	1.1	16.2	43
Н-ВКЦ	0.8	39.6	43.3	1.0	15.3	44
Н-ВКЦ+Zn	1.0	39.4	43.5	1.1	15.0	44
Н-ВКЦ+Fe	1.9	40.1	43.0	1.0	14.0	44
Н-ВКЦ+Ni	2.2	39.6	42.8	1.2	14.2	45
Н-ВКЦ+Ag	1.3	39.6	43.3	1.2	14.6	44
Н-ВКЦ+Pt	2.0	39.6	42.8	1.1	14.5	45

Кроме высококремнеземных цеолитов в процессе механоактивации были апробированы другие катализаторы: фосфат циркония (2-х типов: с прокалкой и без), фосфорно-вольфрамовая кислота и промышленный катализатор ИК-30, применяемый при изомеризации углеводородов в нефтехимическом синтезе. Влияние этих катализаторов в процессе механохимической активации, на индивидуальный и групповой состав бензиновой фракции нефти представлено в табл. 3.

Известно [2], что катализаторы, приготовленные на основе высококремнеземных цеолитов, проявляют активность в реакциях превращения углеводородов прямогонных бензинов при температурах 320-340 °С. Отмеченное нами протекание химических превращений при комнатной температуре, вследствие интенсивного механического воздействия на каталитическую систему, обусловлено, по-видимому, следующими факторами.

Механическая энергия мелющих тел, подведенная к катализатору, приводит к появлению на гранях кристаллов мест выхода протяженных дефектов кристаллической структуры, а также к появлению "незагрязнённой" поверхности с большим количеством ненасыщенных связей. Частицы металлов или других активных компонентов катализатора, находящиеся в местах выхода дефектов могут приобретать новые каталитические свойства [3].

Проведенные ранее исследования химических превращений при механической обработке водных пульп показали, что, образуются продукты характерные для процессов, протекающих при повышенных давлениях и температурах. Протекание "квазиавтоклавных" превращений объяснено следующим образом. Механической обработке в равных условиях подвергается трехфазная смесь, состоящая из твердой фазы, жидкой фазы и распределенных пузырьков газовой фазы. В области механического воздействия создается импульс давления, приводящий к сжатию пузырьков газовой фазы и локальному повышению температуры. В областях вблизи пузырьков газовой фазы одновременно создается повышенное давление и

температура, что в некоторых случаях приводит к протеканию реакций, характерных для автоклавных режимов [4]. Оценка максимальной температуры для таких смесей - порядка 370 °С. Повышение температуры за счет сжатия газовых пузырьков в жидкости взрывчатых веществах, более близких по теплофизическим характеристикам к исследуемым смесям, приводит к величине локального разогрева до 450-500 °С [5].

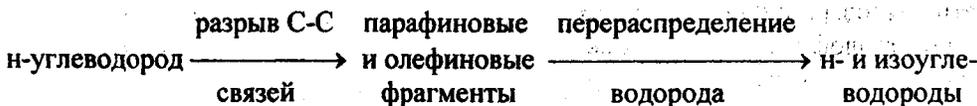
Таблица 3

Индивидуальный и групповой состав бензиновой фракции и продуктов ее механохимической активации на не цеолитных катализаторах (% масс.)

Компонент	Катализатор			
	фосфат циркония, не прокалённый	фосфат циркония, прокалённый	ИК-30	фосфорно-вольфрамовая кислота
пропан	0,01	0,2	0,05	0,13
изобутан	0,09	0,15	0,23	0,37
н-бутан	0,61	0,88	1,19	1,66
изопентан	1,35	1,58	1,83	2,00
н-пентан	2,48	2,79	3,10	3,30
изогексан	3,54	3,70	3,93	3,90
н-гексан	6,00	6,17	6,50	6,46
циклопентан	0,22	0,22	0,25	0,26
гексен	0,02	0,04	0,00	0,00
изогептан	6,26	6,16	6,45	6,27
н-гептан	9,62	9,50	9,78	9,50
циклогексан	0,86	0,80	0,88	0,81
изооктан	12,73	12,43	12,63	12,25
н-октан	8,63	8,47	8,54	8,37
изононан	11,27	11,52	10,37	10,36
н-нонан	9,17	8,82	8,72	8,61
бензол	0,97	0,96	0,99	0,98
толуол	2,29	2,38	2,15	2,12
изодекан	8,28	8,05	7,49	8,03
п,м-ксилол	5,69	5,75	5,56	5,62
н-декан	3,65	3,50	3,50	3,456
изопропилбензол	1,19	1,30	1,28	1,20
пропилбензол	0,39	0,38	0,26	0,26
этилтолуол	2,49	2,20	2,21	2,11
мезитилен	1,42	1,40	1,26	1,30
псевдокумол	0,78	0,83	0,86	0,65
Алканы C4 -	0,71	1,06	1,46	2,16
н-Алканы C5 +	39,55	39,25	40,14	39,70
Изоалканы C5 +	43,43	43,43	42,70	42,81
Циклоалканы	1,08	1,02	1,13	1,08
Арены	15,21	15,21	14,57	14,25
Октановое число	44	44,40	44	45

Отмеченные факторы, по-видимому, и ответственны за протекание химических превращений компонентов бензиновой фракции нефти.

Возможный механизм образования углеводородов изостроения может быть представлен следующей схемой:



По подобной схеме образуются углеводороды и при термическом воздействии на прямогонные бензины в присутствии высококремнеземных цеолитов [6].

Таким образом, экспериментально показано, что при интенсивной механической обработке смеси бензиновой фракции нефти и высококремнеземного цеолитного катализатора при комнатной температуре протекают химические реакции, направленные на образование углеводородов изостроения, тем самым приводящие к повышению О.Ч. бензиновой фракции на 1-2 пункта.

1. Молчанов В.В. Активация минералов при измельчении. М., 1988.
2. Восьмириков А.В., Величкина Л.М., Коробицына Л.Л. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1997, N 2. С. 16-19.
3. Молчанов В.В. Возможности использования методов механохимии для приготовления нанесенных катализаторов. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 39. N 3. С. 465-471.
4. Бондарев В.В. Гидротермальные реакции при механическом воздействии. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. N 11. С. 1350-1353.
5. Боуден Ф., Иоффе А. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах. М., 1955.
6. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеолитные катализаторы в процессах переработки углеводородного сырья в высокооктановые бензины. // Химическая технология. 1996. N 3. С. 59-70.

MECHANIZMY HYDRORAFINACJI OLEJÓW OPAŁOWYCH (THE MECHANISMS OF FUEL OIL HYDROREFINING)

© Jan SURYGALA, Ewa SLIWKA, 2000

Inst. Chem. Techn. Nafty i Węgla Politechn. Wrocl., Wrocław, Polska

Досліджено вплив вмісту азоту, кисню, ароматичних компонентів вихідної сировини на процес гідродесульфуризації дибензтіофену на катализаторі CoMo, та вмісту сірки, кисню і ароматичних компонентів сировини на процес дегідронітрування хіноліну на катализаторі NiMo з огляду на вищу ефективність гідрогенізаційних методів переробки нафтової сировини порівняно з традиційно існуючими.

Looking for more effective methods of fuel oil hydrorefining, the effect of nitrogen, oxygen and aromatic components on dibenzothiophene HDS over CoMo catalyst was investigated in one set runs, and the effect of sulphur, oxygen and aromatics on quinoline HDN over NiMo catalyst