

Е.Г. Гилязов

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Нефтехимия и экология

ТОМ 10

избранные труды

УДК 54:66.0

ББК 24.1

Г 47

Рецензенты:

Кенжегалиев А.К. - академик МАНЭБ, д.т.н., профессор, заведующий НИЛ «Геоэкология» Атырауского университета нефти и газа имени С. Утебаева;

Файзуллаев Н.И. - д.т.н., профессор кафедры Физической и коллоидной химии Самаркандского государственного университета;

Сатенов К.Г. - к.х.н., заведующий кафедры «Химия и химическая технология» Атырауского государственного университета имени Х. Досмухамедова

Г 47

Гиладов Е.Г.

Новые материалы. Нефтехимия и экология: Избранные труды в 10-ти томах. / Е.Г. Гиладов. – Атырау «НАО Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева», 2020. Том 10–298 с.

ISBN 978-601-286-183-9

ISBN 978-601-286-184-6

Предлагаемая вниманию читателей десятая книга «Избранных трудов» академика Казахской Национальной Академии Естественных наук, доктора технических наук Гиладова Есенгали Гиладовича включена часть исследования о получении ценных нефтехимических продуктов путем окисления n-парафиновых углеводородов кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов, которое получило широкое распространение в нефтехимии. Жидкофазное гетерогенное каталитическое окисление является одним из наиболее прогрессивных методов синтеза важных веществ для нефтехимического производства. Этим методом можно получить ценные кислородсодержащие соединения - спирты, кислоты, кетоны, оксикислоты, жиры, разнообразные мономеры и др.

Книга предназначена для научно-технических работников, магистрантов и студентов, связанных с рациональной и комплексной переработкой углеводородного сырья.

УДК 54:66.0

ББК 24.1

ISBN 978-601-286-183-9

ISBN 978-601-286-184-6

Редакционная коллегия:

д.х.н., профессор Сагинаев А.Т., к.б.н. Канбетов А.Ш., Миназова Е.Ш.,
Аронова А.А., Изгалиев С.А., Уразгалиева М.Д.

Ответственный редактор

Академик РАЕН и НИА РК, доктор технических наук, профессор
Ахметов С.М.

© Гиладов Е.Г.

© Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева

Новые способы получения депрессорных присадок

ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ОБОЗНАЧЕНИЕ И СОКРАЩЕНИЯ

НГДУ - нефтегазодобывающая управления

Воск - низкомолекулярный отход пропилена

Атактика – низкомолекулярный олигомер атактического полипропилена

КГФ – керосино-газойловая фракция

ИК – инфракрасная спектроскопия

ЭКФОГ - Эфирокислотные фракции продуктов окисления *n*-гексадекана

НМП – Неочищенный мягкий парафин

м.р. – месторождение

СЖК – синтетическая жидкая кислота

(Совместно с А.Т. Сагинаевым)

Гилязов Е. Г., Сагинаев А.Т.

Новые способы получения депрессорных присадок. Монография – Германия,
Издатель: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 91page

ВВЕДЕНИЕ

Проблема низкотемпературных свойств нефтей и нефтепродуктов является актуальной задачей. Как известно, специфической особенностью высоковязких нефтей, в частности, парафинистых нефтей, является то, что пониженных температурах в них проявляется так называемая «аномальная» или структурная вязкость, не подчиняющаяся закону Гагеля-Пузейля. При определенных температурах такие системы приобретают свойства пластичного тела. Это связано с кристаллизацией парафина, образующего пространственную структуру той или иной прочности. Такое явление осложняет транспортировку парафинистых нефтей по магистральным трубопроводам, особенно в зимний период. Поэтому большое значение имеет исследование по выявлению дешевых и активных депрессоров. Также в нефтепродуктах парафиновые углеводороды нормального и слаборазветвленного строения с числом атомов углерода более 12 при температуре ниже 0 °С представляют собой твердые вещества. Последние в значительных количествах содержатся в дизельных и тяжелых топливах, получаемых после нефтепереработки. При охлаждении таких топлив в зимнее время углеводороды нормального строения выпадают в виде твердой фазы. Дальнейшее охлаждение топлив приводит к сращиванию выпавших кристаллов в жесткий каркас, что вызывает резкое ухудшение текучести топлив. Кроме того, выпавшие кристаллы забивают топливные фильтры, что в свою очередь, приводит к остановке двигателя или пуск его становится невозможным.

Для создания дизельных и тяжелых топлив, пригодных к применению в условиях холодной климатической зоны, используют два приема: удаляют из топлив высокомолекулярные углеводороды (депарафинизация) или вводят депрессорные присадки.

Разработаны различные способы удаления парафиновых углеводородов, в частности, карбамидная депарафинизация дизельных топлив, экстракция кетоно-ароматическими растворителями, но, эти методы дорогостоящи. Кроме того, удаление парафиновых углеводородов всегда благоприятно с позиций других свойств топлив и масел. Часто обеспечения требуемых низкотемпературных свойств нефтепродуктов прибегают к их разбавлению более легкими нефтяными фракциями. Однако этот путь не ведет к рациональному использованию нефтяных ресурсов, особенно, если учесть преобладающий фактор более углубленной переработки нефти.

Наиболее экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов является использование депрессорных присадок, при введении которых в топливо в малых количествах (0,05-0,1% мас.) достигается значительное снижение температуры застывания и улучшение текучести топлив.

В настоящее время описаны сотни соединений, обладающих в той или иной мере депрессорным действием: природные высокомолекулярные смолистые соединения, содержащиеся в нефтях; некоторые углеводороды,

состоящие из ароматических колец и алкильных цепей различной длины; гетероорганические продукты — полимеры и сополимеры. Особенно широкое распространение получили соединения полимерного типа, среди которых и найдены наиболее эффективные депрессоры. Одно из первых мест занимают сополимеры этилена с винилацетатом, которые производятся под различными новыми названиями: парадин-20, 25, 70; А-110Х, 504Х, 804Х и т.д. Существуют также неполимерные вещества, применяемые как депрессоры, им относятся, во-первых, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов. Во-вторых, это азотсодержащие соединения: алкиламины, алкиламиды, алкиламидины, алкилизомочевина, алкилцианидины. При всем многообразии структур присадок к нефтепродуктам можно выделить три общих признака: 1) все присадки обладают большой молекулярной массой, которая в несколько раз превосходит молекулярную массу наиболее тяжелых н-парафинов, содержащихся в топливах; 2) макромолекулы депрессорных присадок представляют собой сочетание полиметиленовой цепи с полярными группами; 3) все вещества, даже неполимерного типа, полидисперсны как молекулярной массе, так и по составу, т.е. присадки не являются индивидуальными веществами.

Получение ценных нефтехимических продуктов путем окисления н-парафиновых углеводородов кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов получило широкое распространение в нефтехимии. Жидкокофазное гетерогенное каталитическое окисление является одним из наиболее прогрессивных методов синтеза важных веществ для нефтехимических производств. Этим методом можно получить ценные кислородсодержащие соединения — спирты, кислоты, кетоны, оксикислоты, жиры, разнообразные мономеры и др.

Можно предполагать, что из образующихся при окислении жидкого парафина карбоновых, оксикарбоновых кислот путем этерификации их со спиртами возможно получение сложноэфирных продуктов, которые проявляют депрессорные свойства к нефтям и нефтепродуктам.

На первом этапе изучено влияние температуры и количества катализатора на выход и качество эфирокислот при окислении н-гексадекана в присутствии гетерогенного катализатора на основе окиси марганца, нанесенного на окись алюминия. Показано, что полученная эфирокислотная фракция продуктов окисления гексадекана и его сложного этилового эфира проявляет депрессорные свойства при добавке в количестве 0,05-0,1 вес. % к дизтопливу марки Л-0,2-62 понижает температуру застывания до, - 16°С.

На следующем этапе работы при подборе жидкого парафина КГФ Мангышлакских нефтей, в качестве сырья для исследования реакций окисления жидких парафинов, руководствовались теми соображениями, что мангышлакская нефть обладает большими ресурсами жидкого парафина и тем, что отсутствуют исследовательские и опытные работы по его окислению в ценные химические продукты с применением гетерогенного

катализатора.

Жидкий парафин из КГФ мангышлакских нефтей м.р. Аксаз был выделен известным способом, путем комплексообразования с карбамидом с дальнейшим расщеплением комплекса и выделением целевого продукта. В монографии содержится научно-технический информационный обзор методов очистки и выделения парафинов (жидких, твердых), механизма и кинетики окисления парафинов, катализаторов окисления парафинов. Установлено, что оптимальным условием реакции жидкофазного окисления смеси парафиновых углеводородов мангышлакских нефтей (м.р. Аксаз) в присутствии катализатора 0,5% вес. на загрузку, количество подаваемого воздуха 0,5 л/час на 1 л сырья и продолжительность реакции 6 часов. При этом выход карбоновых кислот составил 50% вес. к оксидату. Проведена реакция этерификации продуктов окисления жидких парафинов с этиловым спиртом. Строение синтезированных сложных оксиалкиловых эфиров жидкого парафина устанавливали по ИК-спектроскопии.

Проведенные лабораторные испытания продукта этерификации этиловым спиртом оксидата жидкого парафина, показали, что происходит незначительный эффект изменения температуры застывания по отношению к дизельному топливу марки Л-0,2-62, производимому ТОО «АНПЗ», в пределах 1-2 °С.

На третьем этапе объектом исследований выбраны твердый промышленный парафин производства Новочеркасского завода синтетических продуктов, а также относящиеся к твердым парафинам низкомолекулярный отход производства полиэтилена, так называемый «Воск», и низкомолекулярный отход производства полипропилена атактический полимер «Атактика». Окисление выбранных твердых парафинов проводили в присутствии катализатора двуокиси марганца MnO_2 . Этерификацию продуктов окисления твердого парафина, «Воска» и «Атактики» проводили с этиловым спиртом в среде бензола в присутствии катализатора КУ-2.

Строение синтезированных сложных оксиэфирных соединений твердых промышленных парафинов (твердый парафин, Воск, Атактика) устанавливали с помощью прибора ИК-Фурье спектрометра LR-200, Termo Nicolet.

Показано, что синтезированные высокомолекулярные композиционные соединения имеют в составе сложноэфирные группы, их можно рассматривать подобно полимерам этилена с этилацетатом при этерификации с этиловым спиртом продуктов окисления твердого парафина и «Воска» (низкомолекулярный полиэтилен) и как сополимеры пропилена с этилацетатом в случае «Атактики» (низкомолекулярный полипропилен). Многие депрессорные присадки, понижающие температуру застывания топлива, имеют в своем составе сложноэфирные группы (191, 194, 212, 215, 216, 218), поэтому можно предполагать, что синтезированные соединения могут проявить депрессорные свойства на температуру застывания

нефтепродуктов.

Результаты испытания показывают, что разработанные композиционные соединения дают положительный эффект на температуру застывания летнего дизтоплива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ», при их содержании в дизтопливе от 0,1-0,5%. Среди них более эффективные депрессорные свойства показывает депрессатор «Атактика». Это можно объяснить предположением, что «Атактика» - низкомолекулярный полипропилен, содержащий сложноэфирные ацетатные группы, имеющий большой молекулярный вес и хорошо растворяющийся в дизтопливе из-за разветвленной структуры действует, как сополимер пропилена с винилацетатом, с другой стороны, также можно предположить, что из-за малого содержания сложноэфирных групп в «Атактике» температура застывания дизтоплива не очень низкая. Несмотря на это, «Атактику» можно рекомендовать в качестве депрессатора, понижающего температуру застывания летнего дизтоплива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ» (ТУ 001355-99).

Кроме того, для создания депрессорной присадки не требуется дорогое сырье, так как атактический полипропилен является отходом производства полипропилена, первичные спирты, такие как этиловый спирт, очень доступны, кроме того, технология получения депрессора очень проста: во-первых реакция окисления проводится в присутствии доступных марганцевых катализаторов, во-вторых реакция этерификации также не требует дорогих катализаторов.

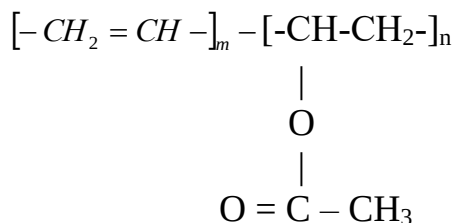
В работе предложено получение депрессорных присадок на основе композиционных продуктов окисления парафиновых углеводородов. При этом перед исследователями предстоит решение нелегких задач, таких как подбор катализаторов окисления высокомолекулярных парафинов (жидкие, твердые парафины, олигомеры олефиновых полимеров и т.д.); разделение фракций продуктов окисления; этерификация фракции эфирокислот с высшими спиртами; вопросы технологического исполнения и т.д.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК К ТОПЛИВАМ

Проблема улучшения низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов является актуальной задачей. Эта проблема актуальна тем,

что все большая доля добываемой в Казахстане нефти является высокопарафинистой.

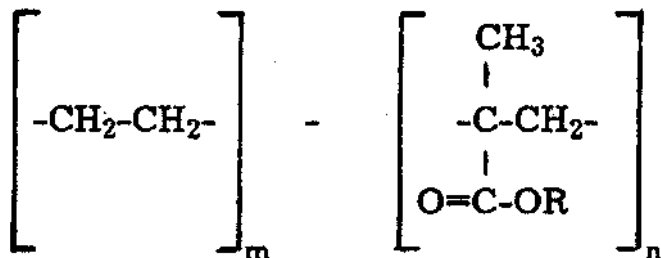
Депрессорные присадки к дизельным и тяжелым топливам начали создавать в начале 60-х годов XX века. Синтезу и применению их в настоящее время посвящено много работ, причем Япония и США занимают два первых места в мире. В настоящее время описаны сотни соединений, обладающих в той или иной мере депрессорным действием: природные высокомолекулярные смолистые соединения, содержащиеся в нефтях; некоторые углеводороды, состоящие из ароматических колец и алкильных цепей различной длины; гетероорганические продукты — полимеры и сополимеры, особенно широкие распространения получили соединения полимерного типа, среди которых и найдены наиболее эффективные депрессоры. На первом месте находятся сополимеры этилена с винилацетатом, которые производятся под различными торговыми названиями: Парадин-20, Парадин-25, Парадин-70, А-110Х, А-504Х, А-804Х. Эти присадки имеют общую формулу



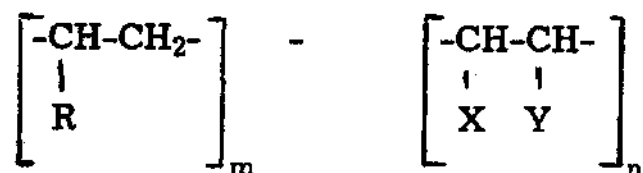
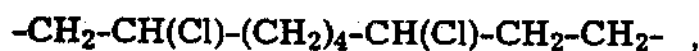
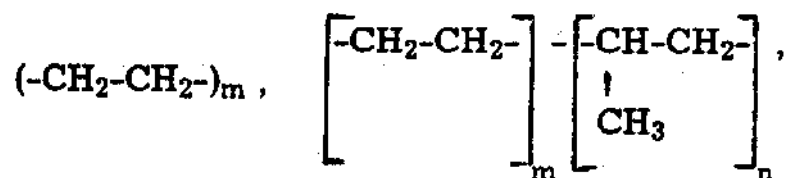
Они снижают температуру застывания топлив на 20-30 °С, при этом улучшается прокачиваемость и фильтруемость топлив при температурах ниже температуры помутнения. Важнейшими характеристиками сополимерных присадок типа Парадин, а также других полимерных присадок являются их молекулярная масса и содержание винилацетатных звеньев [1-12].

Авторами рассматриваются основные типы полимерных присадок:

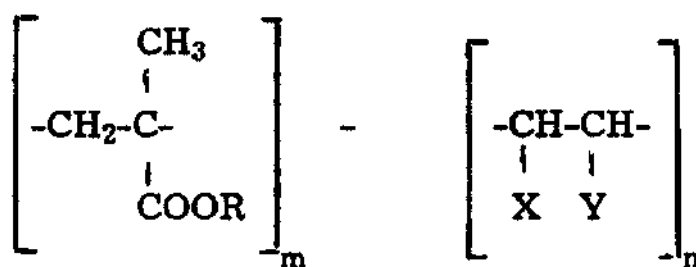
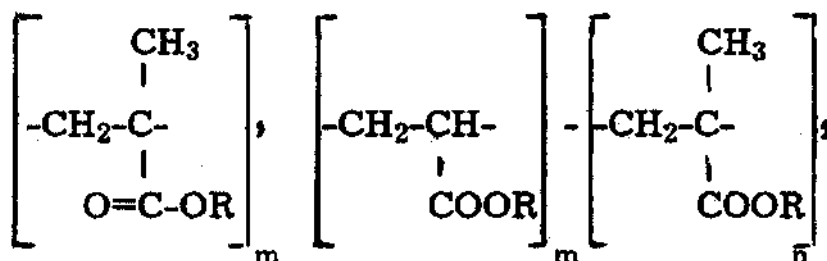
- сополимеры этилена с алкилметакрилатами [3,4]



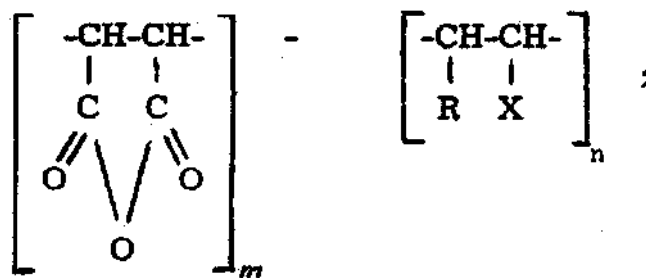
- полиолефины (разветвленный полиэтилен, сополимеры этилена с пропиленом и их модификации, хлорированный полиэтилен [5], сополимеры высших олефинов [6])

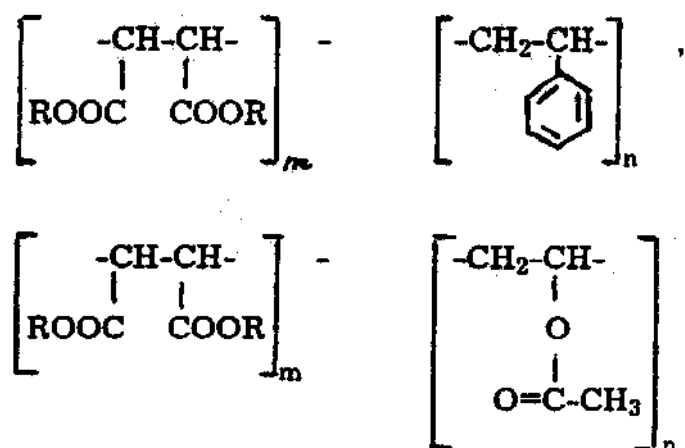


• полимеры алкилметакрилатов (полиалкилметакрилат [7], сополимеры алкилакрилатов с алкилметакрилатами [8], сополимеры алкилметакрилатов с другими мономерами [9])

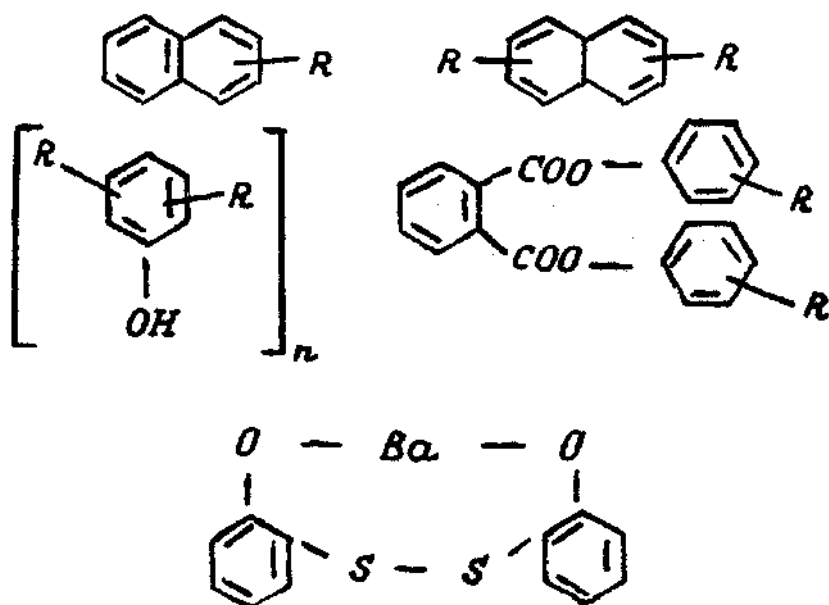


• полимеры производных малеиновой и фумаровой кислот (сополимеры малеинового ангидрида с функционально замещенным этиленом или пропиленом [10], сополимеры диаллилмалеината со стиролом и другими мономерами [11], сополимеры диалкилфумарата с винилацетатом и т.п. [12]).

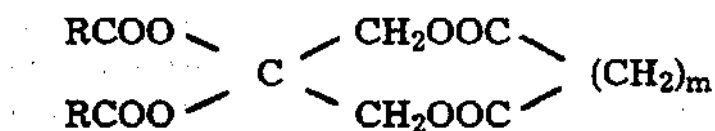




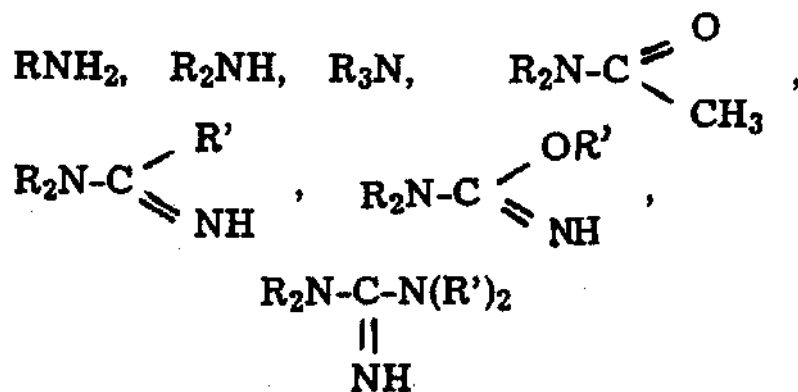
В этой же группе присадок можно упомянуть алкилнафталины для масел — Парафлоу, АзНИИ и алкилфенольные соединения для топлив — Синтопур, АзНИИ-ЦИАТИМ-1 [13] смолисто-асфальтеновые вещества, которые представляют собой высокомолекулярные соединения нефти и нефтепродуктов — конденсированные ароматические и афтоароматические системы с галогенными цепями, связанные с пяти-, шестичленными гетероциклами, содержащими кислород, азот, серу [14].



Существуют также неполимерные вещества, применяемые как депрессоры. К ним относятся, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов: этиленгликонаты, глицераты, эфиры пентаэритрита, эфиры дикарбоновых кислот и высших спиртов; высших монокарбоновых кислот, пентаэритрита и дикарбоновых кислот, азотсодержащие соединения: алкиламины, алкиламины, алкиламины,



алкилизомочевины и др.



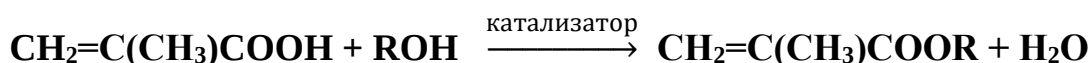
При всем многообразии структур можно выделить три общих признака. Все присадки обладают большей молекулярной массой (до 10000 г/моль), которая в несколько раз превосходит молекулярную массу наиболее тяжелых *n*-парафинов, содержащихся в топливах. Макромолекулы депрессорных присадок представляют собой сочетание полиметиленовой цепи с полярными группами. Все вещества, даже неполимерного типа, полидисперсны как по молекулярной массе, так и по составу, т.е. присадки не являются индивидуальным веществом. В последние годы наметилась тенденция к разработке композиционных депрессорных присадок, состоящих из двух и более компонентов активного вещества. Такие присадки обладают большей эффективностью благодаря синергизму действия компонентов, либо комплексному воздействию на низкотемпературные свойства топлив [15,16]. Однако эффективность одного и того же депрессора может существенно изменяться в зависимости от типа используемого топлива и его фракционного состава [17].

Кроме того, существенное влияние на депрессорные свойства оказывает растворитель. Так, например, при введении в дизельное топливо «Л» вместе с 0,05% мас. присадки "ПДП" до 20% мас. керосина позволяет понизить предельную температуру фильтруемости топлива на 8⁰С [18]. С другой стороны, на активность действия депрессора влияет состав парафиновых, изопарафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. Например, при содержании *n*-парафинов до 12% и выше 30% изменение углеводородного состава топлива не сказывается на свойствах депрессора. При изменении концентрации *n*-парафинов от 12 до 20% мас. снижение температуры застывания дизельного топлива возрастает с увеличением соотношения изопарафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. Данные концентрационные пределы выявлены экспериментально при использовании сополимера этилена с винилацетатом, и они не могут распространяться на присадки, представленные другими классами химических соединений [19-21].

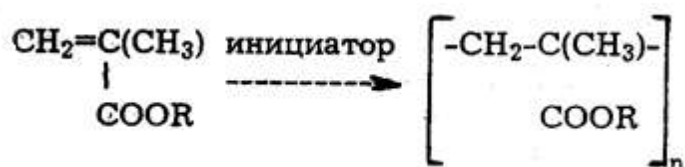
Влияние депрессора на низкотемпературные свойства топлив зависит от взаимодействия не только с *n*-парафинами, но и со смолистыми соединениями, содержащимися в топливе [22]. Можно утверждать, что для

каждого вида топлива должна существовать своя присадка, имеющая определенную химическую структуру.

В последние годы велись работы по созданию депрессорных присадок в, основном на базе сополимеризации высших алкилметакрилатов с винилацетатом [3,4]. Синтез полиметакрилатных присадок осуществляют в две стадии. Первая стадия - получение эфиров метакриловой кислоты из метакрилового компонента и высшего алифатического спирта, содержащего в молекуле не менее 12 атомов углерода:



В качестве метакрилового компонента можно использовать метакриловую кислоту, метилметакрилат или метакрилонитрил. Катализатором реакции этерификации или переэтерификации обычно служит серная кислота, бензол- или толуолсульфокислота. Вторая стадия заключается в полимеризации или сополимеризации алкилметакрилатов:



Эта реакция протекает в условиях умеренных температур (80-130 °С) в присутствии пероксидных инициаторов [14].

Ранее было известно [17,23], что депрессоры полимерного типа, как правило, не оказывают влияния на снижение температуры помутнения (T_n) дизельных топлив, но значительно понижают их температуру застывания (T_z) и предельную фильтруемость (T_f). В то же время T_n является одной из важнейших характеристик дизельных топлив, повышение которой на 5°С эквивалентно повышению конца кипения топлива на 15°С или увеличению выхода в расчете на нефть на 2,5% [24].

Несмотря на то, что исследования, проводимые в последние годы, показали возможность снижения T_n при применении сополимеров — эфиров карбоновых кислот [25], однако это не решает проблемы в должной мере.

Как отмечалось выше, при понижении температуры самые высокоплавкие углеводороды выпадают из топлива в виде кристаллов различной формы, и топливо мутнеет. Поэтому принято считать, что температура помутнения должна быть несколько ниже температуры применения. С другой стороны, $T_n > T_f > T_z$ [26], но положение T_f не фиксировано, следовательно, здесь существенное влияние может оказать применение депрессорных присадок. Последние одновременно со снижением T_f , могут понижать и T_z .

Все вышесказанное относится в основном к присадкам к дизельному топливу, однако необходимо несколько слов сказать о депрессорах к мазутам и нефтям, которые, как правило, являются полимерными соединениями. Это

объясняется тем, что содержащиеся в мазутах и нефтях *n*-парафины настолько длинны, что для эффективного воздействия на них необходимы соединения с достаточно высокой молекулярной массой. Основой для приготовления таких присадок служат сополимеры этилена с винилацетатом, известные под торговыми марками Парадин-70, Эватан, Сепалюкс и т.д. Из отечественных депрессоров можно упомянуть: для нефтей ВЭС-501, ВЭС-502, для мазутов ВЭС-407, ВЭС-408. Присадки представляют собой растворы (обычно 25%) сополимеров, различающиеся по своим молекулярным характеристикам, в углеводородном растворителе, например, в дизельном топливе или газойле каталитического крекинга [14].

1.1 Механизм действия депрессорных присадок

Для правильного очертания новых направлений синтеза и применения депрессорных присадок к топливам необходимо понимать механизм их действия. На этот счет существует несколько [31, 32], наиболее подробно описанных в монографии [14], теорий: сольватационной, мицелярной и кристаллизационной, другие концепции не имели под собой экспериментального подтверждения. Сольватационная теория предусматривает возможность взаимодействия кристаллов *n*-парафинов дизельного топлива с другими углеводородами системы. При понижении температуры наиболее тяжелые из *n*-парафинов. дизельного топлива фракции, C_6-C_{26} начинают кристаллизоваться, и вокруг них за счет ориентации молекул жидкой фазы образуется сольватная оболочка. Последняя иммобилизует часть дисперсионной среды, и система теряет подвижность.

Согласно мицелярной теории, смесь углеводородов представляется как сильно ассоциированная жидкость, в которой при ассоциации молекул образуются мицеллы, причем этот процесс происходит при температуре выше T_z углеводородной смеси.

По кристаллизационной теории, застывание дизельного топлива происходит из-за образования кристаллической фазы, которая возникает при понижении температуры. Образовавшиеся кристаллы растут при дальнейшем снижении температуры, слипаются между собой и формируют кристаллическую сетку в виде каркаса, в который втягивается жидкая фаза, и как следствие - топливо теряет подвижность. При введении депрессора в топливо происходит уменьшение кристаллов парафинов и форма их часто меняется от пластинчатой с большей площадью до игольчатой с меньшей площадью. Пластинчатые кристаллы легче образуют каркас, чем игольчатые [27]. С другой стороны, происходит образование комплекса между *n*-парафинами и депрессором, что понижает динамическую вязкость топлива.

Такие комплексы, или ассоциаты, могут существовать только в растворе, а их образование является равновесной реакцией, причем константа равновесия зависит только от температуры [28]. В связи с тем, что в данном

процессе константа равновесия увеличивается с понижением температуры, происходит сдвиг равновесия в сторону образования ассоциатов.

В свете вышеизложенного к депрессору предъявляются следующие требования [29]: для понижения $T_{п}$ дизельного топлива с помощью депрессора необходимо, чтобы он образовывал прочный ассоциат с н-парафинами дизельного топлива, причем прочность такого ассоциата определяется упорядоченностью структуры депрессора. В связи с этим, температура начала кристаллизации депрессора должна быть близкой к $T_{п}$ топлива, что позволит депрессору помешать кристаллизации и понизит тем самым $T_{п}$. Если данное условие соблюдается, то понижение $T_{ф}$ и $T_{з}$ является следствием. В том случае, когда оно не выполняется, то необходимо выполнить следующие условия: для эффективного снижения $T_{ф}$ дизельного топлива необходимо, чтобы температура начала кристаллизации депрессора была выше $T_{п}$ топлива, тогда депрессор выступит в качестве центра кристаллизации, и произойдет измельчение выпадающих кристаллов н-парафинов и снижение $T_{ф}$. При соблюдении обоих условий снижение $T_{з}$ является следствием. Отсюда напрашивается вывод, что даже с помощью депрессора самой "эффективной" структуры нельзя снизить $T_{п}$ летних сортов дизельных топлив, так как прочность ассоциатов будет незначительной из-за высокой $T_{п}$ такого топлива.

Таким образом, в промышленности применяют в основном присадки на базе сополимеров этилена и винилацетата. В последнее время все большее внимание уделяют депрессорам на основе высших алкенов при их сополимеризации с различными гетероциклическими соединениями, а именно с органическими моно- и дикислотами, ангидридами кислот, высшими спиртами, сложными эфирами, аминами и амидами. Последние соединения используют вместе с ненасыщенными продуктами для синтеза депрессоров к тяжелым топливам, причем депрессоры получают и не полимерного типа [30].

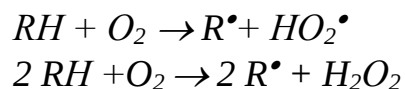
1.2 Реакции окисления парафиновых углеводородов

Механизм окисления парафиновых углеводородов в жидкой фазе молекулярным кислородом довольно сложен и представляет собой совокупность большого числа макроскопических стадий, протекающих как параллельно, так и последовательно и зависящих в значительной степени от внешних условий.

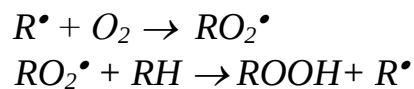
По вопросу изучения механизма процесса окисления опубликовано довольно много работ, но до настоящего времени он остается до конца не решенным, хотя в этой области и достигнуты большие успехи.

На современном этапе развития жидкофазного окисления углеводородов механизм цепного окисления на глубоких стадиях процесса, когда в системе образуются только гидроперекиси, может быть записан в следующем виде [33]:

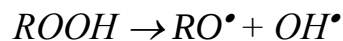
(зарождение цепей)



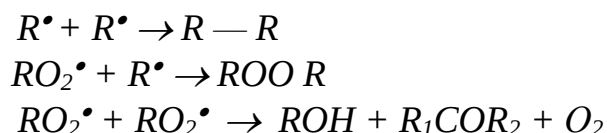
(продолжение цепей)



(вырожденное разветвление)



(обрыв цепей)



Эта схема представления о механизме жидкофазного окисления парафиновых углеводородов базируется на перекисной теории Баха-Энглера [34, 35], и теории цепных процессов окисления, разработанной Н.Н. Семеновым [36]. Согласно этим теориям низкотемпературное окисление парафиновых углеводородов воздухом представляет собой процесс автоокисления, протекающий по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением. При окислении парафина под действием температуры или катализатора образуются радикалы со свободной валентностью, которые гораздо активнее молекул. Энергия активации реакций этими радикалами, как правило, измеряется килокалориями [37].

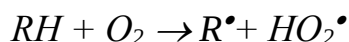
Реакции (O' и O'') состоят в образовании радикала из исходной молекулы углеводородов и протекают с большим трудом, так как для разрыва связи требуется затрата значительного количества энергии.

В многочисленных экспериментальных работах по окислению парафинов было выяснено, что последние весьма трудно вступают в реакцию с кислородом воздуха при длительном нахождении их в насыщенной кислородом атмосфере [38]. Поэтому образование первичных радикалов в смеси насыщенных парафиновых углеводородов может быть вызвано интенсивным энергетическим воздействием.

Согласно исследованиям Н.М. Эмануэля, под влиянием проникающего излучения Co^{60} индукционный период окисления буроугольного парафина снижается с 360 до 12 часов. Для инициирования реакции окисления парафина можно принять двуокись азота [39], хлор [40], озон [41]. Эти инициаторы легко образуют радикалы, осуществляющие первую стадию цепного превращения.

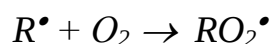
Известно, что за последние годы в реакциях окисления углеводородов в качестве инициаторов и катализаторов процесса применяют соли металлов переменной валентности или их оксиды, которые приводят к резкому сокращению периода индукции (зарождение свободных радикалов) и увеличению общей скорости окисления [42].

При некатализируемом процессе окисления свободные радикалы могут образоваться при взаимодействии углеводорода с кислородом воздуха:

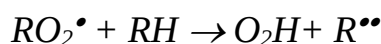


Данная реакция гораздо легче протекает с кислородсодержащими соединениями, у которых связь С-Н менее прочна, чем у углеводорода. По этой причине ведение реакции окисления парафина в смеси с неомыляемыми соединениями (спирты, кетоны, альдегиды) облегчает зарождение первичных свободных радикалов [43].

На первой стадии окисления в углеводороде разрывается только одна связь С-Н с образованием радикала $R^\bullet$, реагирующего далее с молекулой кислорода:

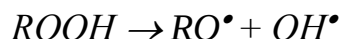


$RO_2^\bullet$ - перекисный радикал, в свою очередь, реагирующий с новой молекулой углеводорода, образуя молекулу гидроперекиси и новый свободный радикал:



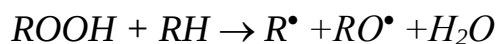
Образование гидроперекисей в качестве первичных продуктов окисления парафинов является в настоящее время общепризнанным [33, 37, 44-47].

Гидроперекиси способны распадаться с образованием свободных радикалов [46, 48, 49]:

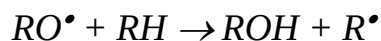


Эта реакция представляет собой «вырожденное» разветвление, цепи [36]. Процесс распада гидроперекисей на свободные радикалы протекает сравнительно редко из-за высокой энергии разрыва связи —О—О— (требуется 30-40 ккал/моль), однако $OH^\bullet$ является главным поставщиком свободных радикалов, приводит к развитию цепного процесса и увеличению общей скорости окисления. Замедленный характер распада гидроперекисей ведет к накоплению их до определенного предела в продуктах реакции и к замедленному характеру процесса окисления в целом.

Разбирая кинетику распада гидроперекисей Н.М. Эмануэль с сотрудниками [50] пришел к выводу, что наиболее вероятен бимолекулярный путь распада и, что гидроперекиси являются основными разветвленными агентами.

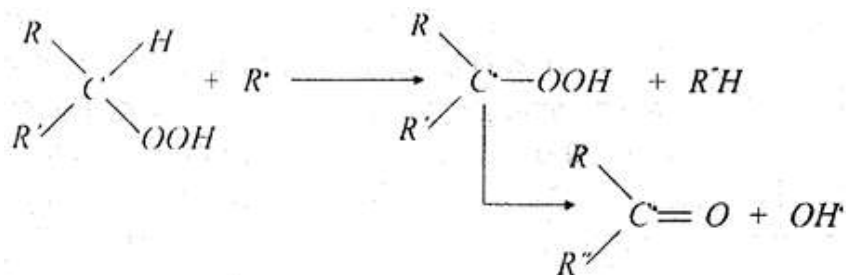


$RO^\bullet$ образует с углеводородами спирт:



При распаде первичных гидроперекисей, в которых группа — OOH находится у первичного атома углерода, образуются только первичный спирт с тем же числом атомов углерода и вода [51].

При распаде вторичных гидроперекисей с группой — OOH у вторичного атома углерода основными продуктами реакции являются вторичные спирты и кетоны с тем же числом атомов углерода в молекуле. Вероятнее всего образование кетонов из гидроперекиси происходит следующим образом[51]:



образующиеся при этом свободные радикалы другой структуры ($R_2^{\bullet} + OH^{\bullet}$), вступая вновь в реакцию, продолжают цепь и приводят к новым конечным продуктам.

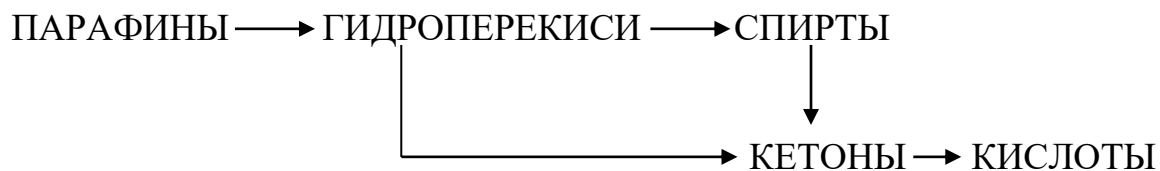
Согласно исследованиям Лангенбека и Притцкова [53] основными продуктами распада вторичной гидроперекиси являются кетоны.

Н.М. Эмануэль с сотрудниками [54], наоборот, нашел в продуктах распада в 1,5-1,6 раза больше вторичных спиртов, чем кетонов. Это соотношение, очевидно, меняется в зависимости от условий окисления.

Для объяснения механизма образования промежуточных и конечных продуктов окисления парафинов было предложено много гипотез [55-58], однако ни одна из них не может полностью объяснить всего многообразия протекающих при этом реакций.

В настоящее время большинство исследователей [48,58-64] считают, что процесс образования жирных кислот при окислении парафиновых углеводородов протекает через стадию спиртов и кетонов, которые являются промежуточными продуктами и всегда присутствуют в окисляемом парафине. Несомненно, альдегиды также являются промежуточными продуктами в механизме образования кислот, хотя из-за их высокой окислительной способности они практически отсутствуют в окисляемом парафине [59].

Упрощенная схема образования жирных кислот может быть представлена так:



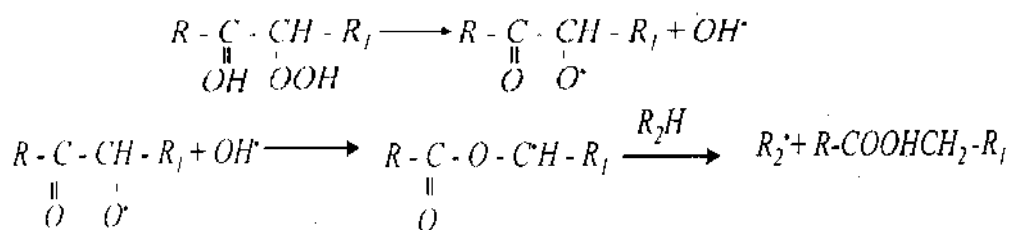
Изучению отдельных макроскопических стадий механизма образования промежуточных и конечных, как основных, так и побочных продуктов посвящены многочисленные работы Н.М. Эмануэля, А.Н. Башкирова, К.И. Иванова, В.К. Цыковского, В. Лангенбека, В. Притцкова и ряда других исследователей [45, 33, 48, 58, 60, 61, 65-67].

Установлено, что механизм окисления может принимать то или иное направление в зависимости от условий проведения процесса. Образование и дальнейшее окисление промежуточных продуктов носит в большинстве случаев также радикально-цепной механизм. При окислении парафина наряду с жирными кислотами образуются также окси- и кетокислоты, причем содержание окси- и кетокислот доходит до 15% от общего количества получающихся кислот [68].

Некоторые исследователи считают [69, 70], что окси- и кетокислоты образуются из жирных кислот в результате переокисления последних. Однако окси- и кетокислоты обнаруживаются в продуктах реакции на ранней стадии окисления, когда концентрация жирных кислот еще довольно мала. Имеются также сведения об относительной устойчивости жирных кислот к переокислению в условиях окисления парафина, принятых в промышленности [71-72]. Это наводит на мысль, что окси- и кетокислоты образуются в основном параллельно с жирными кислотами [73] через кетогидроперекиси.

В окисленном парафине наряду с жирными кислотами присутствуют вещества, которые аналитически определяются как эфиры. Первоначально считалось, что эфиры являются продуктами этерификации жирных кислот спиртами. Лангенбек и Притцков [58] и другие исследователи [74-77] экспериментально установили, что за счет прямой этерификации образуется не более 12% сложных эфиров. В результате изучения скорости этерификации кислот спиртами был сделан окончательный вывод, что она недостаточно велика, чтобы можно было объяснить высокое содержание эфиров в продуктах реакции окисления.

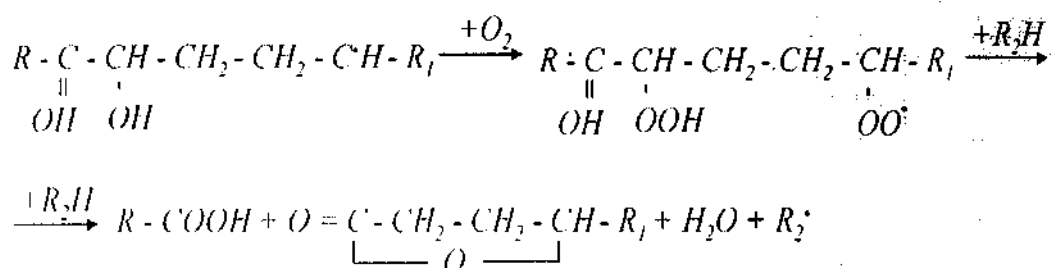
В работах [58, 76, 78] указывается на возможность существования другого, так называемого «некислотного» пути образования эфиров. Лангенбек и Притцков считают, что сложные эфиры образуются путем взаимодействия перкислоты с кетоном (реакция Байера-Виллигера). Другие исследователи [79,80] считают, что эфиры образуются за счет и изомеризации свободных радикалов кетогидроперекисей:



Этот путь образования сложных эфиров, по-видимому, наиболее вероятен, хотя он и не получил еще точного экспериментального подтверждения. Лишь относительно недавно было доказано [67, 81], что в составе веществ, реагирующих в определенных условиях со щелочью и определяемых аналитически как эфиры, истинные сложные эфиры присутствуют в количествах не превышающих 20% от общего содержания эфироподобных веществ в окисленном парафине. Подтверждением этому служит и тот факт, что в продуктах омыления окисленного парафина присутствует значительно меньше кислот и спиртов, чем это должно быть с учетом его эфирного числа [59].

В настоящее время известно, что кроме истинных сложных эфиров в группу «эфиров» входят производные оксикислот — лактоны, лактонокислоты, лактиды и эстолиды [81-83], которые всегда сопутствуют жирным кислотам. Далее, значительную часть веществ, обуславливающих эфирное число окисленного парафина, составляют полифункциональные высокомолекулярные соединения, способные реагировать со щелочью и обладающие таутомерными свойствами [84-87]. К таким веществам относятся, например, кетоспирты, дикетоны и др.

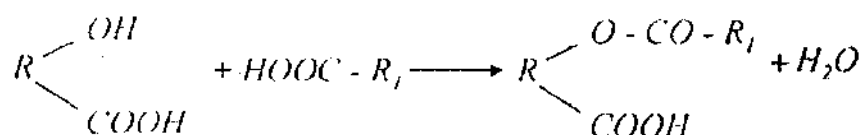
Образование эфироподобных соединений типа лактона с самого начала процесса окисления вероятнее всего связано с внутримолекулярной изомеризацией свободного радикала α -кетогидроперекиси.



Анализ литературных материалов, посвященных изучению механизма образования промежуточных и конечных продуктов окисления парафиновых углеводородов показывает, что имеются очень скудные данные о механизме образования продуктов глубокого окисления. Практически отсутствуют исследования по выяснению механизма образования эфирокислот, за исключением работы [73], отражающей результаты изучения механизма образования эфирокислот в условиях окисления парафинов.

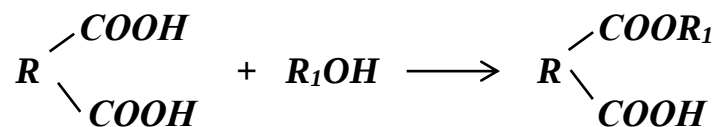
Согласно данным, эфирокислоты образуются в результате этерификации двумя путями:

1. Взаимодействием монокарбоновых кислот и оксикислот:



По этой схеме получают лишь эфирокислоты изостроения.

2. Взаимодействием дикарбоновых кислот и спиртов:



По этой схеме в зависимости от строения спиртов могут получаться эфирокислоты нормального и изостроения.

Указанные пути образования эфирокислот в условиях окисления парафиновых углеводородов автором представлены исходя из изучения продуктов расщепления эфирокислот.

Анализируя литературный обзор, следует подчеркнуть, что, несмотря на огромное количество исследовательских работ имеются весьма скудные и противоречивые мнения и механизме образования эфирокислот и соединений эфирного характера.

1.3 Методы синтеза эфирокислот

Ценность эфирокислот заключается в наличии в их составе связанных и свободных карбоксильных групп, что позволяет проводить на их основе многочисленные химические превращения и получить различные органические соединения необходимые для развития отдельных отраслей химической и нефтехимической промышленности. По составу эфирокислоты бывают насыщенными и ненасыщенными, циклического, ароматического и ациклического рядов нормального и изостроения.

Разработка методов получения эфирокислот различного химического строения уже давно является одной из интересных и интенсивно развиваемых областей органического синтеза. Некоторые методы сразу же после открытия нашли практическое применение, другим пришлось оставаться в рамках лабораторных исследований.

Приводимые в литературе весьма скудные данные об эфирокислотах показывают, что примерно сорок лет тому назад были известны лишь представители эфирокислот с низшими алкильными радикалами, по преимуществу полученные на основе двухосновных кислот.

Основное развитие химия эфирокислот получила, начиная с 50-х годов в связи с началом широкого применения эфирокислот в различных отраслях нефтехимического синтеза.

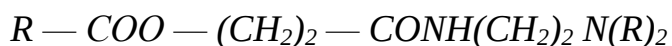
На развитие химии эфирокислот и изучению их природы благоприятное влияние оказала работа, посвященная получению диметилового эфира дикарбоновых кислот электролизом водных растворов натриевых солей монометиловых эфиров дикарбоновых кислот [88].

Интересным и, весьма оригинальным исследованием оказалось работа Хейгмейера [89], впервые получившей эфиры кислоты в виде моноэфиров дикарбоновых кислот гидрированием эфиролактонов общей формулы



где R — метил, этил; R* — H, метил, этил; n = 0-3 при 120-160 °C; 60-150 атм в присутствии Pt, Pd, Ni - катализаторов.

В поисках веществ, обладающих курареподобной активностью А.Л. Миджоян совместно с сотрудниками [90] синтезировал эфираминоамиды общей формулы



При синтезе указанного соединения в качестве побочного продукта получился этиловый эфир малоновой кислоты с температурой кипения 123 °C.

Войбел и Педерсен [91] синтезировали эфиры кислоты действием алкоголята натрия или калия на циклические ангидриды двухосновных кислот. Эфиры кислоты на основе дикарбоновых кислот были получены нагреванием при 100-250 °C (лучше 200 °C) соответствующих диэфиров со свободной дикарбоновой кислотой в присутствии твердой, нерастворимой в реакционной смеси минеральной или органической кислоты [92].

Была опубликована работа [93] по синтезу и изучению свойств некоторых гексадециловых эфиров двухосновных кислот. Указанные моноэфиры янтарной, малеиновой, итакановой кислот получены из ангидридов соответствующих кислот и гексадецилового спирта нагреванием смеси при 130-140°C в течение 10 мин. Моногексадециловые эфиры глутаровой кислоты и пимелиновой кислоты образуются при кипячении гексадецилового спирта с избытком соответствующей кислоты в бензоле в течение 10 часов в присутствии α-толуолсульфокислоты.

Систематические исследования в области получения эфирокислот и их превращения в виниловые мономеры проводились Г.Н. Фрейдлином с сотрудниками [94,95]. Для получения виниловых эфиров эфирокислот авторы в качестве промежуточного продукта синтезировали индивидуальные эфиры кислоты на основе глутаровой, янтарной, адипиновой, азелаиновой, себациновой кислот, жирных спиртов C₃-C₁₀, циклогексанола и бензилового спирта. Синтез эфирокислот с жирными спиртами осуществлен при 180-200 °C путем медленного прибавления спирта к расплавленной дикарбоновой кислоте. Реакция продолжалась до полного удаления воды из реакционной среды. При синтезе моноалкилсукцинатов авторы установили, что эфиры кислоты, полученные на основе жирных спиртов являются неустойчивыми и не могут перегоняться без разложения. Эфиры кислоты с циклогексанола и бензиловым спиртом синтезировались прямой

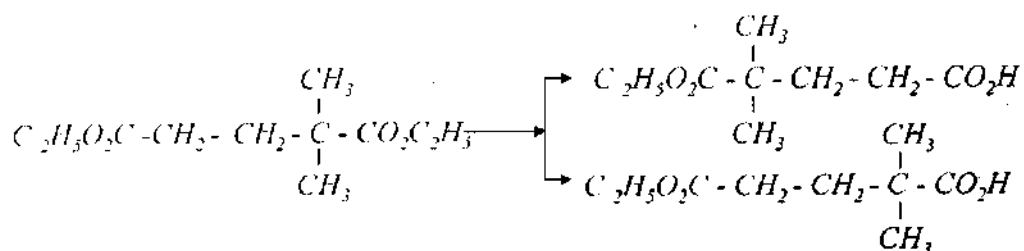
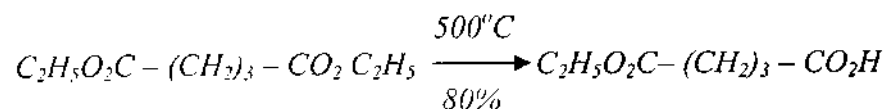
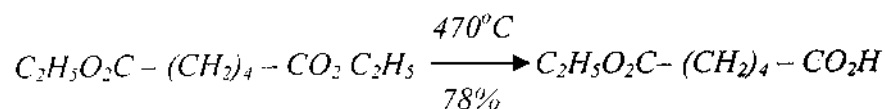
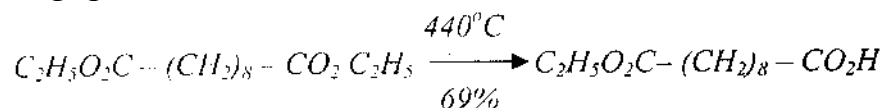
этерификацией дикарбоновых кислот со спиртами в присутствии серной кислоты.

Моноалкиладипаты были синтезированы также Б.К. Зейналовым с сотрудниками [96] прямой этерификацией адипиновой кислоты с жирными спиртами $C_3 - C_8$ в присутствии серной кислоты с применением простейшей методики выделения эфирокислот из реакционной смеси. Синтезированные эфирокислоты охарактеризованы химическими методами и ИК-спектрометрией.

В работе [97] описывается синтез эфирокислот на основе дикарбоновых кислот с применением в качестве катализатора катионита КУ-2.

Н.В. Комаровым и И.Л. Котляревским [98] в специально изготовленном приборе без применения какого-либо катализатора взаимодействием адипиновой кислоты с этилгексиловым спиртом была синтезирована эфирокислота с разветвленным радикалом – 2-этилгексиладипат.

В литературе приводится работа [99] по синтезу эфирокислот пиролизом диэфиров согласно схемам:

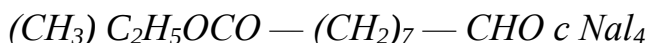


Для осуществления пиролиза через пиролитическую трубку, заполненную трехмиллиметровыми спиралями из стекла перекис, при $500^\circ C$ и слабом токе азота пропускают диэтиловый эфир двухосновных кислот и получают эфирокислоты с хорошими выходами.

Получение эфирокислот прямым окислением алкиловых эфиров алифатических монокрбоновых кислот кислородом воздуха принадлежит А.Н. Башкирову [100]. Автор установил, что при окислении метилкаприлата кислородом воздуха в интервале температур $100-160^\circ C$ в течение 10 часов в присутствии перманганата калия или других металлов переменной валентности получается смесь эфирокислот с числом атомов углерода в цепи дикарбоновых кислот от 4 до 10.

Наряду с вышеописанными общими способами получения эфирокислот имеются работы, посвященные синтезу отдельных индивидуальных представителей моноэфиров дикарбоновых кислот. Так, например, в работе [101] для синтеза монометилового эфира азелаиновой кислоты была определена константа равновесия реакции этерификации азелаиновой кислоты метанолом при 90°C. В качестве катализатора использовались концентрированная серная кислота или ионообменная смола Дайсанон SK. Исследованием установлено, что реакции этерификации проходят быстро (20-30 мин) и уже через 3 часа достигается состояние равновесия 11,5. В равновесной смеси содержится 40,5-41% монометилового эфира азелаиновой кислоты. Кроме того, монометиловый эфир азелаиновой кислоты был получен также частичным гидролизом диметилового эфира азелаиновой кислоты с использованием едкого натра или гидроокиси бария. В результате проведенных исследований установлено, что равновесный метод превосходит способ гидролиза при получении монометилового эфира азелаиновой кислоты.

Известна работа [102] по получению метилового и этилового эфиров азелаиновой кислоты обработкой олеиновой кислоты или её метилового эфира пергидролью в среде уксусной или муравьиной кислот в присутствии серной кислоты с дальнейшим окислением промежуточного продукта



Отделив указанный ангидрид в вакууме с водяным паром, подвергают его окислению перманганатом калия в присутствии уксусной кислоты до



При исследовании реакции этерификации между циклогексиловым спиртом и адипиновой кислотой Титов и Матвеева [103] попытались выделить из реакционной смеси моноциклогексиловый эфир адипиновой кислоты, однако, их попытка не имела успеха. Попытка, сделанная авторами [103] успешно увенчалась работой [98], посвященной синтезу моноциклогексилового эфира адипиновой кислоты. Прямым взаимодействием циклогексанола с избытком адипиновой кислоты без катализаторов авторами [98] были получены эфирокислоты с 80,7%-ным выходом. Синтезированные эфирокислоты представляли собою бесцветные жидкости, не растворимые в воде, при длительном хранении и нагревании разлагающиеся с выделением адипиновой кислоты. При экстрагировании этих кислот из реакционной смеси 5%-ным водным раствором едкого натра и последующей обработкой щелочных экстрагентов разбавленной соляной кислотой, они очень легко гидролизуются на исходный спирт и адипиновую кислоту. В связи с этим для выделения эфирокислот было использовано их

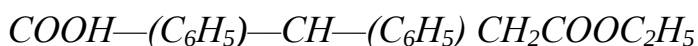
вымораживание с последующей вакуумной перегонкой. Чистота эфирокислот по титрованию щелочью была на уровне 98-99%.

В литературе имеются отрывочные данные о синтезе эфирокислот, имеющих в своей молекуле циклогексильное ядро. Это, по-видимому, связано с ограниченным количеством насыщенных циклических мономеров, могущих быть исходным сырьем. Сравнительно большое количество работ посвящено эфирокислотам, содержащим в молекуле ароматические структуры. Эти эфирокислоты были синтезированы различными способами и использовались в различных областях нефтехимического синтеза. Так, например, авторы работы [104] для получения соединений бактерицидного действия из фенолов и ангидридов адипиновой, янтарной или глутаровой кислот синтезировали соответствующие эфирокислоты общей формулы:



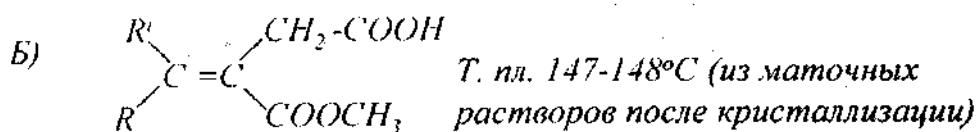
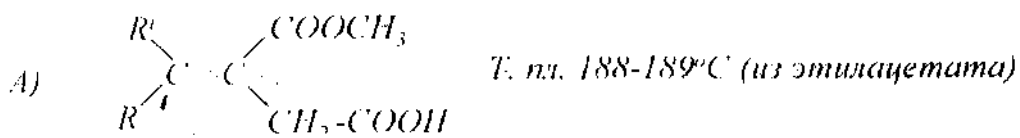
где R - арильный радикал, n - число метиленовых групп в двухосновных кислотах. Синтезированные эфирокислоты были испытаны в виде солей против *Staful.aur. u bast. coli*.

В работе [105] указывается, что $C_6H_5 - CN(Na) - COONa$ присоединяется к этиловому эфиру коричной кислоты с образованием смеси *эритро-трео*-3,4-дифенилэтилового эфира глутаровой кислоты (а, б. *а* — эритро изомер, *б* — трео изомер) примерно в равных количествах. По-видимому, реакция проходит через образование двух диастереомерных форм дианиона в приблизительно равных количествах, из которых а,б выделяются при подкислении.



Чистые а, б в аналогичных условиях не подвержены действию амида натрия и жидкого аммиака. Конфигурация 3,4-дифенилэтилового эфира глутаровой кислоты установлена гидролизом.

Весьма интересным является исследование, проведенное авторами работы [106], в которой показывается, что конденсация 3,4 — метилendiокси — 3', 4', 5' — триметоксибензофенона с диметилсукцинатом по Штоббе приводит к смеси эфирокислот.



Строение (А) было доказано превращением его при действии уксусного ангидрида и уксуснокислого натрия в 1-ацетокси-3-карбометекси-4-(3',4',5'-триметоксифенил)-6,7-метилендиокси-нафталин.

Широкие исследования в области получения ароматических эфирокислот были проведены Кацшманом [107, 108], применившим принцип окислительной переработки углеводов. Им же при окислении метилового эфира *m*-толуоловой кислоты в присутствии кобальтовых солей алифатических кислот с 6-10 атомами углерода при 130-140 °С воздухом обнаружено образование значительного количества монометилового эфира фталевой кислоты. Кроме того, окисляя индивидуальный ксилит или смесь изомерных ксилитов совместно с метиловым эфиром соответствующей толуоловой кислоты кислородом или воздухом при атмосферном или повышенном давлении и 80-250 °С в присутствии кобальтовых или марганцевых солей карбоновых кислот Кацшман [109] синтезировал монометилвый эфир бензолкарбоновой кислоты.

Окислительной переработкой эфиров также были получены моноэфиры терефталевой и бензолдикарбоновой кислоты. Например, по австралийскому патенту [110] производство моноэфиров терефталевой и бензолдикарбоновой кислот ведется окислением в жидкой фазе при 80-250 °С эфиров толуоловой кислоты кислородом или газом, содержащим кислород.

Моноэфиры терефталевой кислоты были получены также и другими авторами [111] окислением алкиловых эфиров *n*-толуоловой кислоты кислородом или газом, содержащим кислород, в присутствии солей высших алифатических кислот. Реакция проводилась в среде разбавителя, в качестве которого применялись алифатические кислоты с 5-6 атомами углерода в молекуле.

Кристаллический монометилвый эфир *n*-фталевой кислоты с $T_{пл}$ 215-217 °С был получен также Киётоси Йосинари [112] окислением *n*-толуиловой кислоты или её эфиров с помощью кислорода или воздуха при 150-250 °С в присутствии окислов хрома или хромовых солей органических кислот.

Согласно американского патента [113] окислением альдегидокислот двуокисью азота при 90-130 °С в присутствии двуокиси селена или селенистой кислоты в среде органического растворителя получен моноэфир нафталиндикарбоновой кислоты.

Наряду с окислительными способами получения ароматических эфирокислот, последние могут быть синтезированы взаимодействием ангидридов кислот со спиртами. Например, при 120 °С из бутилового эфира и фталевого ангидрида может быть получен монобутиловый эфир фталевой кислоты [114].

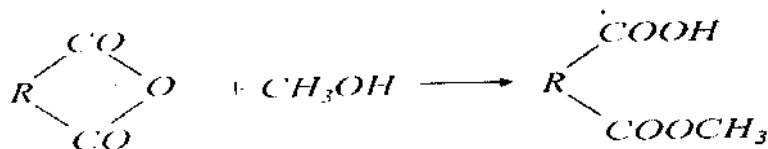
В работе [115] приводятся данные получения аминокислотных эфиров терефталевой кислоты путем частичного омыления диалкиловых эфиров. По патенту ФРГ [116] получение эфиров терефталевой кислоты может быть осуществлено непрерывным способом, если спирты содержат в своем составе не более четырех атомов углерода в молекуле. Для этого на 1 моль

терефталевой кислоты берут 5,5 молей спирта для получения легко перекачиваемой насосом массы, реакция протекает в трубе под давлением 100-130 атм. и температуре 150-220 °С в две стадии. В первой стадии данного процесса образуются моноалкиловые эфиры терефталевой кислоты.

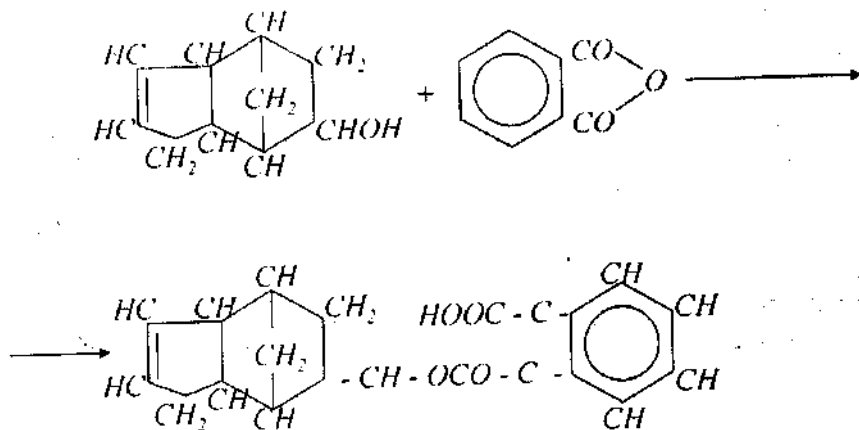
Оригинальным способом получают монобутиловый эфир терефталевой кислоты по другому патенту ФРГ [117]. Сущность этого способа состоит в том, что смесь из 19% *n*-хлортолуола, 27-50%-ного раствора метилата натрия, примерно 53% метилового спирта и примерно 9,8% вес. порошка натрия помещают в автоклав, туда же в парах нагнетается до 140 атм окись углерода. После подогрева этой смеси и последующей фильтрации из неё отгоняют метиловый спирт. В остатке остается монобутиловый эфир терефталевой кислоты.

Для получения моноалкиловых эфиров пиромеллитовой кислоты авторы работы [118] этерифицировали пиромеллитовую кислоту *n*-бутиловым спиртом в присутствии воды в автоклаве при нагреве выше температуры кипения взятого спирта. При этерификации тетромелановой кислоты в отсутствие воды получается смесь моно-, ди-, и тетрабутиловых эфиров пиромеллитовой кислоты, используемая в качестве полупродукта для производства пластмасс.

Большие плодотворные исследования были выполнены И.Н. Базаровым и его сотрудниками [119-122] в области изучения стереохимии циклических соединений, потребовавшие синтеза значительного количества индивидуальных эфирокислот с различными конфигурациями. Синтез ими осуществлялся взаимодействием соответствующих ангидридов циклических кислот с метиловым спиртом по схеме:



где R – циклический радикал. По реакции:



Б.К. Зейналовым с сотрудниками [123] был осуществлен синтез полициклической эфирокислоты, представляющей собой белое кристаллическое вещество, на холоду не растворимое, а при нагревании частично растворимое в бензоле и ацетоне.

Анализ литературного обзора позволяет заключить, что существующие различные методы синтеза и исследования эфирокислот, в основном, посвящены получению индивидуальных соединений посредством периодических процессов. Следует отметить, что преимущественное промышленное применение нашли процессы получения эфирокислот, осуществляемые окислительным синтезом и основанные на исследовании индивидуальных соединений. Что касается получения эфирокислот прямым окислением углеводородных смесей, то, как видно из рассмотренной литературы, эти исследования почти не проведены. Впервые систематические исследования по получению эфирокислот каталитическим жидкофазным окислением углеводородов, в частности парафиновых углеводородов *n*- строения были проведены Б.К. Зейналовым с сотрудниками [124-127].

Окисляя *n*-тетрадекан с различными добавками ди-вторичноизобутилнафталины и ди-вторичноизобутилдекалина, а также мягкий парафин с различным содержанием ароматических углеводородов авторы [124] установили, что наличие нафтеновых углеводородов в окисляемом парафине существенно не влияет на выход и качество эфирокислот, однако содержание ароматических углеводородов не должно превышать 4% вес. Продолжая исследования в этом направлении, эти же авторы подвергали окислению мягкий парафин с содержанием аренов 3,7% вес. в присутствии перманганата калия, нафтенатов марганца, кальция и смеси двух последних.

2 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В настоящее время существуют неполимерные вещества, обладающие в той или иной мере депрессорным действием и применяются как депрессоры к дизельным топливам. К ним относятся, во-первых, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов – этиленгликонаты, глицераты, эфиры дикарбоновых кислот и высших спиртов; высших монокарбоновых кислот и т.д. Однако мало данных о получении сложных эфиров из эфирокислот образующихся при окислении парафиновых углеводородов. Можно, предполагать, что эти сложные эфиры, возможно, будут проявлять депрессорные свойства для понижения температуры застывания нефтепродуктов (летнее, зимнее дизтопливо и т.п.).

2.1 Установление оптимального режима окисления *n*-гексадекана

Изучены влияния температуры на выход и качество эфирокислот при окислении *n*-гексадекана до получения кислотного числа оксидата примерно 116-120 мг КОН/г. Условия окисления и полученные результаты приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 следует, что при окислении гексадекана до одинаковой величины кислотного числа оксидата температура играет основную роль как по сокращению, так и по изменению состава окисленного гексадекана. Так, например, при низкотемпературном (130 °С) и продолжительном окислении (36 ч.) гексадекан, главным образом, расходуется в направлении увеличения содержания полифункциональных оксикислот и водорастворимых соединений в окисленном гексадекане. Повышение температуры на 10 °С, т.е. 140 °С, резко сокращает продолжительность окисления и при сравнительно меньшем расходе гексадекана увеличивается выход целевого продукта — эфирокислоты, уменьшая при этом выход полифункциональных оксикислот и водорастворимых соединений, по сравнению с окислением при 130 °С. Дальнейшее увеличение температуры (150-160 °С) вызывает переокисление эфирокислот и увеличение выхода полифункциональных оксикислот за короткое время окисления (8-8,5 ч.).

Температура существенно не изменяет $\frac{K_{\text{ч.}}}{\text{Э}_{\text{ч}}}$ эфирокислот. Во всех случаях $\frac{K_{\text{ч.}}}{\text{Э}_{\text{ч}}}$ получается в пределах 1,01-1,27.

Исходя из вышеизложенного за оптимальную температуру окисления гексадекана в эфирокислоты следует принимать 140°С. При этой температуре и постоянстве величин других параметров окисления было изучено влияние количества катализатора на выход и качество эфирокислот. Полученные результаты приведены в табл. 2.2, из которой видно, что по выходам

эфирокислот наилучшие результаты получаются при применении катализатора в количестве 0,5% вес. на сырье и продолжительности окисления-13ч. Ниже и выше этого количества катализатора продолжительность окисления удлиняется, в результате чего увеличивается содержание окискислот в оксидате. Поэтому за оптимальное количество катализатора следует принимать 0,5% вес. на сырье.

2.2 Исследование состава и свойств продуктов окисления *n*-гексадекана

Как показал литературный обзор эфирокислоты, получаемые прямым окислением парафина, являются сложной смесью компонентов с различным числом углеродных атомов в молекуле. Компоненты, входящие в состав смеси эфирокислоты, очевидно, различаются по температурам плавления и кипения, растворимости в различных растворителях способностью адсорбироваться и т.п.

Исходя из того, что адсорбционная способность эфирокислот с различным числом углеродных атомов в молекуле должна быть различной, казалось бы целесообразно применить адсорбционную хроматографию для выявления возможности разделения смеси эфирокислот на индивидуальные компоненты.

В целях фракционирования смеси эфирокислот, исходная смесь оксидатов предварительно растворялись в легком бензине для уменьшения вязкости раствора весовое соотношение эфирокислот и легкого бензина составляло 1:10. Приготовленный таким образом бензиновый раствор эфирокислот пропускался через адсорбционную колонку, предварительно заполненную смесью силикагеля с кварцами в весовом соотношении 1:3. Размер зерен силикагелево-кварцевой смеси составлял 60-70 меш. Снизу колонки отбирались пробы каждый раз в одинаковом объеме. Подача раствора сверху колонки регулировалась таким образом, чтобы скорость каплепадения сверху равнялась скорости каплепадения снизу колонки. Отобранные пробы отгонялись от бензина, взвешивались и подвергались исследованию. Судя по выходам фракций, следует заключить, что 86,59% вес. общей смеси эфирокислот, проходя через адсорбент, разделялось на узкие фракции, а 13,41% вес. адсорбировалось на адсорбенте. Адсорбированная часть вымывалась спирто-бензольной смесью и после отгонки спирто-бензола представляла собой густой смолообразный продукт с эфирным числом, равным 386 мг КОН/г.

Из значения функциональных чисел вытекает, что первая фракция является сложным эфиром, видимо эта фракция либо осталась в смеси эфирокислот в связи с явлением солюбилизации, либо образовалась после расщепления натриевых солей эфирокислот серной кислотой в результате внутримолекулярного взаимодействия.

Вторую фракцию можно отнести к жирным кислотам, так как значение их кислотного числа значительно больше, чем значения эфирного.

Содержание этих фракций совместно с первой составляет 18,26% вес. Остальные фракции, которые составляют 68,33% вес. от общей смеси эфирокислот содержат индивидуальные эфирокислоты. Получение эфирокислот с числом углеродных атомов больше, чем числа углеродного атома исходного гексадекана объясняется тем, что в условиях жидкофазного окисления парафина эфирокислоты образуются в результате конденсации компонентов, содержащих свободные карбоксильные и гидроксильные группы в одной или же в различных молекулах. Закономерное уменьшение функциональных чисел, за исключением карбонильного и увеличения молекулярных весов эфирокислот, показывают на четкую расфракционировку смеси эфирокислот.

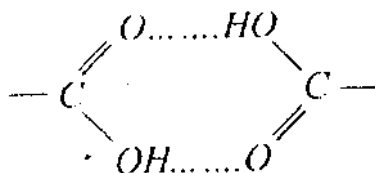
Этот факт наводит на мысль, что в условиях жидкофазного окисления парафина высокомолекулярные эфирокислоты легче претерпевают переокисление, чем низкомолекулярные. Согласно данным микроэлементного анализа все эфирокислоты относятся к ряду $C_nH_{2n-2}O_4$. Эфирокислоты фракции 1 являются чистыми, их можно отнести к индивидуальным эфирокислотам, а эфирокислоты фракции 2 обладают числом $C=O$ групп примерно 1, почти столько же, сколько число $—OCO—$ и $—COOH$ групп, поэтому их следует называть кетоэфирокислотами.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют заключить, что смесь эфирокислот, выделенная из окисленного гексадекана, состоит из определенного соотношения монокарбоновых, эфир-, кето-эфирокислот и смолообразных продуктов сложно эфирного характера. Наличие различных компонентов в технической смеси эфирокислот, очевидно, придает им специфические свойства, что в свою очередь, расширит фронт их использования в различных направлениях.

С целью расширения представления о химической природе эфирокислот некоторые из узких фракций подвергались спектральному исследованию на спектрофотометре UR-20.

Образцы эфирокислот снимались в виде тонких пленок чистой жидкости между двумя пластинками из $NaCl$.

В спектрах проявлены полосы поглощения всех характеристических структурных элементов, имеющих место в соединениях карбоксильной группы ($\delta 1690\text{ см}^{-1}$; $\nu C=O$), сложноэфирной ($\delta 1710\text{ см}^{-1}$; $\nu C=O$), а также $\nu C—O$ и $\delta —OH$ групп в сложных эфирах (1410 и 1280 см^{-1}) характерны для длинных n -алкильных цепей.



По спектрам можно судить и о склонности эфирокислот к образованию димеров через сильную водородную связь, т.к. полоса поглощения $C=O$ проявляется только с частотой 1710 см^{-1} , соответствующей димеру.

Таблица 2.1- Зависимость выхода и качества эфирокислот от температуры
Условия окисления: загрузка – 200г, скорость подачи воздуха – 180 л/час,
количество катализатора – 0,5% вес. на сырье

Темпера- тура, °С	Продол- житель, ность, ч	Окисленный гексадекан							Эфирокислоты		
		Функциональное число, мг КОН/г			Состав, % вес				Функциональное число, мг КОН/г		
		Кислотн ое	Эфирно е	Карбон ильное	Эфирок ислоты	Оксики слоты	Неомыл . соед-я	Водорас т. в-ва	Кислотн ое	Эфирно е	$\frac{Kч.Эч}{}$
130	36	120,4	169,2	112,9	23,2	14,1	57,37	5,33	198,8	156,3	1,27
140	13	119,7	168,8	116,3	25,8	10,0	58,9	5,3	204,0	202,2	1,01
150	8,5	118,9	170,9	121,4	23,5	16,2	54,2	6,1	203,0	201,1	1,01
160	8,0	116,0	169,0	113,0	23,2	18,7	50,8	7,3	204,6	202,4	1,01

Таблица 2.2- Зависимость выхода и качества эфирокислот от количества катализатора
 Условия окисления: загрузка – 200г, скорость подачи воздуха – 180 л/час,
 температура – 140⁰С

Кол-во катализатора, % вес на сырье	Продолжительность, ч	Окисленный гексадекан							Эфирокислоты		
		Функциональное число, мг КОН/г			Состав, % вес				Функциональное число, мг КОН/г		
		Кислотное	Эфирное	Карбонильное	Эфирокислоты	Оксикислоты	Неомыл . соед-я	Водораст. в-ва	Кислотное	Эфирное	$\frac{Kч.}{Эч}$
0,3	16,0	120,8	187,6	58,4	20,4	14,9	59,2	5,5	224,1	212,5	1,05
0,4	14,5	121,2	164,8	111,8	24,3	16,2	55,6	3,9	209,0	203,5	1,02
0,5	13	119,7	168,8	116,3	25,8	10,0	58,9	5,3	204,0	202,2	1,01
0,6	14,5	118,8	165,4	107,7	22,2	12,0	59,4	6,4	206,8	203,8	1,01

2.3 Испытание депрессорных свойств продуктов окисления гексадекана

Синтетические эфирокислоты являются ценными продуктами нефтехимического синтеза. Приводимые в литературе работы посвящены использованию некоторых представителей эфирокислот лишь в качестве полупродуктов для органического синтеза. Так, например, моноэтиловый эфир азелаиновой, кислоты используется при синтезе цивентондикарбоновой кислоты [102,128]. Полиэфиры янтарной кислоты применяются в качестве ингибиторов коррозии двигателей внутреннего сгорания. Достигается это путем их присадки к моторному топливу, содержащему свинцовистые соединения [129].

Моноэфиры дикарбоновых кислот используются в качестве исходного сырья для получения винилсодержащих соединений, широко применяемых в производстве полимерных материалов [94,95].

Некоторые представители моноэфиров ароматических двухосновных кислот были рекомендованы в качестве полупроводников для производства пластификаторов, пластмасс и искусственных волокон, к числу таких моноэфиров относятся монобутиловый эфир пиромеллитовой [118], монометиловые эфиры изофталевой [107], фталевой [108] и др. кислот.

Сложно-простые эфиры этиленгликоля, синтезированные на основе α — валероксипропионовой кислоты и арилоксиэтанола рекомендованы в качестве самостоятельного пластификатора полимерных материалов [130].

Бутиловые эфиры эфирокислот, полученных окислением мягкого парафина являются заменителями дибутилфталата при изготовлении резино-технических изделий [131].

Из литературы известно, что различные сложные эфиры высших карбоновых кислот и многоатомных спиртов являются депрессорными присадками к дизельным топливам.

Проведены испытания двух эфирокислотных фракций продуктов окисления н-гексадекана в качестве присадки, влияющей на температуру застывания, к дизельному топливу марки Л-0,2-62, производимой АО АНПЗ.

Эфирокислотные фракции продуктов окисления н-гексадекана (ЭКФОГ) имели следующие характеристики:

$$\begin{aligned} \text{ЭКФОГ — I: } T_{\text{куп}} &= 111-135, \text{ при } 8 \text{ мм. рт. ст.}, n_D^{20} = 1,4335 \\ \text{ЭКФОГ — II: } T_{\text{куп}} &= 136-142, \text{ при } 8 \text{ мм. рт. ст.}, n_D^{20} = 1,4337 \end{aligned}$$

Результаты испытания ЭКФОГ I и II в качестве депрессорной присадки к дизельному топливу представлены в таблице 2.3.

Как показано в таблице 2.3 эфирокислотные фракции продуктов окисления н-гексадекана проявляют депрессорные свойства на температуру застывания дизельного топлива.

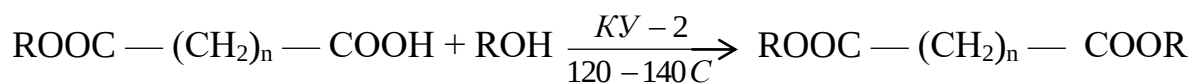
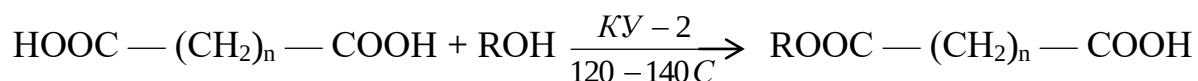
Таблица 2.3 - Результаты испытания эфирокислотной фракции продуктов окисления гексадекана (ЭКФОГ) к дизельному топливу марки Л-02-62

Наименование	Содержание присадки, % масс.	Температура застывания, °С
Дизельное топливо без присадки	-	-13
с присадкой ЭКФОГ-I	0,05	-14
	0,1	-16
с присадкой ЭКФОГ-II	0,05	-15
	0,1	-17

2.4 Этерификация эфирокислотных фракций продуктов окисления гексадекана

Как известно сложные эфиры карбоновых кислот получают обычно взаимодействием, карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов: серной кислоты, окиси цинка и других. Однако применение кислотных катализаторов, в частности окиси цинка, имеет ряд недостатков: окись цинка неполностью выделяется из реакционной смеси и загрязняет продукт реакции; кроме того, в присутствии окиси цинка удлиняется процесс этерификации: вследствие образования стойких эмульсий при промывании этерификата. Проще и с лучшими выходами осуществляется синтез сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот при применении в качестве катализаторов органических ионитов.

Реакция этерификации дикарбоновых кислот спиртами с образованием эфиров протекает по следующей схеме:



В присутствии катионита синтезирован ряд эфиров адипиновой и себадиновой кислот и различных спиртов: изоамилового, *n*-гексилового, *n*-гептилового, *n*-октилового, 2-этилгексилового, *n*-нонилового и *n*-децилового. Кроме того, был получен пентаэритритовый эфир смеси синтетических жирных кислот.

Применение ионитов [133] в качестве катализаторов исключает необходимость отмывать этерификат от катализатора и непрореагировавшей кислоты, которая извлекается анионитом.

Замена обычных кислотных катализаторов ионообменными смолами позволяет значительно сократить продолжительность реакции, исключить такие трудоемкие процессы, как промывка водой этерификата и его сушка,

способствует уменьшению потерь органической кислоты и обеспечивает высокий выход. Кроме того, иониты, применяемые в реакции этерификации, можно использовать многократно - они легко регенерируются.

Этерификацию эфирокислотных фракций с этиловым спиртом проводили в присутствии Катионита КУ-2 в среде бензола, нагреванием смеси при 90°C. Конец реакции определяли по прекращению выделения воды в ловушке. После удаления при атмосферной перегонке растворителя и не прореагировавшего спирита, затем вакуумной перегонной фракционировали продуктов переэтерификации.

Фракция продукта этерификации эфирокислот с этиловым спиртом $T_{\text{кип}} 122^{\circ}\text{C}$ при мм. рт. ст., с $n_{\text{D}}^{20} 1,4408$, при содержание его в 0,1 масс. % в дизельном топливе $\lambda - 0,2 - 62$ понижало температуру застывания всего на три градуса т.е. до $- 16^{\circ}\text{C}$.

Таким образом результаты наших исследований показало, что эфирокислотные фракции продуктов окисления гексана и его этиловые сложные эфиры проявляют депрессорные свойства и понижают температуру застывания летнего дизтоплива, но не на много. Вероятно, это связано с тем, что эти соединения имеют небольшие молекулярные массы. Как известно из литературного обзора раздела 1, что депрессорные присадки должны обладать большой молекулярной массой, которая несколько раз превосходит молекулярные массы наиболее тяжелых парафинов содержащихся в топливах. Поэтому следует продолжать исследование по разработке депрессорных и сложноэфирных продуктов окисления парафиновых углеводородов в двух направлениях; во первых получить эфирокислоты и его сложноэфирных производных из высокомолекулярных парафиновых углеводородов (жидких, твердых парафинов и из олигомеров олефиновых полимеров), во вторых этерификацию эфирокислотных фракций нужно вести с высшими спиртами т.е. с более длинными углеродными цепями.

Таким образом, в настоящее время описаны сотни соединений, обладающих в той или иной мере депрессорным действием: природные высокомолекулярные смолистые соединения, содержащиеся в нефтях; некоторые углеводороды, состоящие из ароматических колец и алкильных цепей различной длины; гетероорганические продукты — полимеры и сополимеры. Особенно широкое распространение получили соединения полимерного типа, среди которых и найдены наиболее эффективные депрессоры. Одно из первых мест занимают сополимеры этилена с винилацетатом, которые производятся под различными торговыми названиями: пирадин-20, 25, 70; А-110Х, 504Х, 804Х и т.д. Существуют также неполимерные вещества, применяемые как депрессоры. К ним относятся, во-первых, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов. Во- вторых, это азотсодержащие соединения: алкиламины, алкиламины, алкиламины, алкилизомочевина, алкилцианидины. При всем многообразии структур присадок к нефтепродуктам можно выделить три общих признака: 1) Все присадки

обладают большой молекулярной массой, которая в несколько раз превосходит молекулярную массу наиболее тяжелых н-парафинов, содержащихся в топливах. 2) Макромолекулы депрессорных присадок представляют собой сочетание полиметиленовой цепи с полярными группами. 3) Все вещества, даже неполимерного типа, полидисперсны как по молекулярной массе, так и по составу, т.е. присадки не являются индивидуальными веществами.

Результаты проведенных исследований позволяют считать оптимальным следующий режим окисления гексадекана в эфирокислоты: температура 140⁰С, количество катализатора - 0,5% вес. на сырьё, скорость подачи воздуха 180 л/час на 1 г сырья, глубина окисления до получения оксидата с кислотным числом 116,2 — 121,4 мг КОН/г. Лабораторные исследования показали, что при добавке 0,05-0,1 вес. % эфирокислотных фракций продуктов окисления гексадекана и его сложных этиловых эфиров к дизельному топливу они проявляют депрессорные свойства и понижают температуру застывания дизельного топлива марки Л-0,2-62 до -16⁰. Как показывают результаты исследований, что следует продолжить исследования по разработке депрессорных присадок к нефтепродуктам на основе эфирокислотных и сложноэфирных продуктов окисления парафиновых углеводородов в двух направлениях: во-первых, нужно получить эфирокислоты и их сложноэфирные производные из высокомолекулярных парафиновых углеводородов (жидких, твердых парафинов и из олигомеров олефиновых полимеров); во-вторых, этерификацию эфирокислотных фракций нужно вести с высшими спиртами, т.е. с более длинными углеродными цепями.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ И ЭТЕРИФИКАЦИЙ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ

3.1 Очистка и выделение жидких парафинов как сырья для производства и комплексного использования

В работе [134] с целью комплексного использования жидкий парафин предварительно разделили на две фракции. Главная фракция (н.к.–300 °С) использовалась в качестве сырья для получения сульфонатов; остаток (фракции, выкипающие при температуре выше 300 °С) использовался в смеси с твердым парафином для окисления до жирных кислот.

Окисление остаточных фракций жидкого парафина в чистом виде и в смеси с твердым парафином проводилось в лабораторных слова в стеклянной окислительной колонне при температуре 125-106 °С. Добавление к твердому парафину до 40% остаточных фракций (выкипающих при температуре выше 300 °С) жидкого парафина позволило увеличить на 5,4% выход целевых фракций синтетических жирных кислот и уменьшить выход кубовых остатков. Таким образом, проведенная работа подтверждает возможность комплексного использования жидкого парафина.

Белые парафины с температурой плавления 50 и 62 °С, полученные из восточных сернистых нефтей (туймазинской и ромашкинской) с помощью селективных растворителей (ацетон-бензол-толуол) и очистки адсорбентом, в основном (около 90%) состоят из парафиновых углеводородов. Показано, что при содержании в этих парафинах 1-1,5% масла количество циклических, в основном нафтеновых, углеводородов составляет не менее 10%; чем глубже обезмаслен парафин, тем ниже содержание циклических и особенно ароматических углеводородов [135].

Зейналов Б.К. с сотрудниками [136, 137] предложили схему комплексного использования мягкого парафина и продуктов его окисления в народном хозяйстве. Неочищенный мягкий парафин (НМП) с содержанием ароматических углеводородов от 6 до 16% применяется в качестве противостарителя взамен твердого парафина в производстве покрышек. Очищенный мягкий парафин подвергается окислению с получением монокарбоновых кислот, эфирокислот. Синтезированы и охарактеризованы 50 представителей циклогексильных эфиров, ранее не описанных в литературе, и показано, что высококипящие представители этих эфиров могут быть использованы в качестве пластификаторов, а отдельные вещества представляют значительный интерес как фармацевтические препараты. Подобран технологический режим получения монокарбоновых кислот прямым окислением мягкого парафина в лабораторных условиях и на пилотной установке. Переработка мягкого парафина может быть осуществлена на типовых промышленных окислительных установках. Изучен состав получаемых синтетических кислот. Выделены и охарактеризованы монокарбоновые кислоты от масляной до маргариновой.

Приведены данные [138] о составе парафинов, используемых в производстве жирных кислот. Наиболее рациональный сырьём для производства СЖК является парафин с пределами выкипания 340-450 °С, содержащий в своем составе 55-60% фракций, выкипающих до 400°С, и не менее 85% фракций - до 430 °С. Для проверки влияния фракционного состава парафина на выход мыловаренных кислот были проведены опыты по получению парафина облегченного фракционного состава в промышленных условиях и его окислению до мыловаренных кислот. Приведена зависимость выхода мыловаренных кислот от фракционного состава парафина.

В книге [139] обобщены и проанализированы данные научных исследований и промышленного опыта о влиянии качества сырья, катализатора и условий ведения технологического процесса получения синтетических жирных кислот на их выход и качество. Описаны химизм протекающих процессов, влияние на них отдельных технологических параметров и условия, позволяющие увеличить выход и улучшить качество вырабатываемых синтетических жирных кислот. На основании результатов опытов установлены параметры промышленного процесса получения стабильных по цвету рафинатов высокой чистоты. Из двух товарных сортов олеума, содержащих соответственно 28 и 65% свободного серного ангидрида, для очистки парафина первого достаточно до 5% (на сырой парафин) при продолжительности очистки 1,5 ч. Оптимальная температура очистки 140-160 °С. Если нейтрализацию проводить при температуре не ниже 120 °С, температурный интервал можно расширить до 130-160 °С. При очистке олеумом для полной нейтрализации расход нейтрализующего агента составляет 110-120% на введенный олеум. Для последующей очистки при температуре 80-90 °С в течение 30 мин требуется 2-3% отбеливающей глины в пересчёте на сырой парафин. В противоположность очистке серной кислотой коррозии установок не наблюдалось [140].

Приведены данные по окислению опытной партии парафина облегченного фракционного состава в промышленных условиях. Окисление парафина велось в колоннах периодического действия при переменном температурном режиме (120-105 °С). В качестве катализатора использовались окислы марганца в количестве 0,07% в пересчете на марганец. Приведена характеристика качества полученного оксидата. При окислении парафина облегченного фракционного состава выход мыловаренных кислот увеличился с 65 до 71%, а выход кислот фракции C₅-C₉ на 2-3% при одновременном снижении выхода кубовых кислот до 17%. Полученные результаты позволяют рекомендовать, широкое использование в промышленности синтетических жирных кислот парафина облегченного состава, содержащего не менее 55% углеводородов, выкипающих до 400 °С [141].

Выделение нормальных парафинов из топливных фракций дает возможность улучшить эксплуатационные качества топлив и получить парафиновые углеводороды, которые являются ценным сырьём для

химической переработки. В результате проведенной работы установлено следующее:

- среда, в которой находятся нормальные парафиновые углеводороды, не влияет на взаимодействие их с карбамидом;
- независимо от первоначальной концентрации (в пределах 15-80%) н-алканов в смеси при одной и той же температуре концентрация их в непрореагировавшем остатке практически одинакова;
- для каждого углеводорода существует определенная температурная граница, ниже которой концентрация его в непрореагировавшей смеси не изменяется [142].

Освещается вопрос использования молекулярных сит для разделения смесей жидкостей и газов, в частности для отделения нормальных парафиновых углеводородов от углеводородов других типов. Путем такого разделения улучшается качество сырья для каталитического крекинга окисления, очищаются ароматические растворители и т.д. При использовании молекулярных сит возможно полное аналитическое отделение нормальных парафиновых углеводородов от примесей с температурами кипения, близкими к температуре кипения углеводородов [143].

В связи с появлением новых областей применения твердых парафинов, которые предъявляют особые требования к чистоте парафина, применяется очистка парафина олеумом. Применение олеума, содержащего 65% свободной трехокиси серы для очистки парафина при температуре 150-170 °С дает стабильные по цвету рафинаты. Метод очистки олеумом твердого парафина на заводе гидрирования в Цейтце уже полтора года используют для очистки парафина на бывшей установке по очистке серной кислотой. Впервые из буроугольной смолы удалось получить полностью очищенный твердый парафин, который равноценен высококипящим нефтяным парафинам [144].

С целью расширения сырьевой базы для производства синтетических жирных кислот мыловаренной фракции на опытной установке СЖК ГрозНИИ было проведено окисление двух образцов парафина (№ 1 - технический, очищенный от ароматических углеводородов; № 2 - не очищенный от ароматических углеводородов), полученных из сернистых нефтей на Новокуйбышевском НПЗ. Окисление проводилось с перманганатом калия до кислотного числа оксидата 70-75 мг КОН. На основании данных материального баланса сделан вывод пригодности образца № 1 в качестве сырья для производства синтетических жирных кислот [145].

Изучено влияние фракционного состава парафина Новокуйбышевского завода на выход и качество синтетических жирных кислот. Установлено, что парафины Новокуйбышевского НПЗ, получаемые из трансформаторного гача, смеси трансформаторного и веретенного гачей и из отгона до температуры 460 °С гачей широкого фракционного состава, обладающие фракционным составом в пределах 320-450 °С, являются полноценным сырьем для производства синтетических жирных кислот; продолжительность

окисления до кислотного числа 70 мг КОН 14-20 ч; выход технических жирных кислот 28%; выход мыловаренной фракции кислот C_{10} - C_{16} – 46%, остатка - 15,2% [146]. Было проведено исследование восточного парафина в качестве сырья для производства жирных кислот. Эталонным образцом служил грозненский парафин, являющийся вполне приемлемым сырьем для производства кислот мыловаренной фракции. Для окисления брали парафин с температурой плавления 54°C ; полученный из сернистых нефтей (фракция 370 - 510°C). Скорость образования кислот при окислении этого парафина на 30% меньше, чем при окислении грозненского парафина. Жирные кислоты по сравнению с кислотами из окисленного грозненского парафина имеют более низкое кислотное число и число омыления и отличаются высоким содержанием оксикислот (6%).

Сернокислотная очистка ново-уфимского парафина с температурой плавления 54°C не приводит к значительному увеличению скорости образования жирных кислот при окислении и к повышению их кислотного числа и числа омыления. Было проведено также окисление парафина, выкипающего при температуре до 450°C . Эта фракция выделялась на аппарате Богданова при остаточном давлении 0,2-0,4 мм рт. ст. Парафин, выкипающий при температуре до 450°C , по скорости окисления и качеству полученных кислот очень мало отличается от грозненского парафина, но полученные кислоты имеют более высокие кислотное и эфирное числа [147].

Приведены лабораторные данные окисления образцов парафина, полученных путем деструктивной перегонки тяжелого гача, кипящего выше 450°C . Окисление проводилось на стеклянной лабораторной установке при температуре 116 - 117°C и расходе воздуха на загрузку 0,2 л/мин. При окислении парафина с температурой плавления 54°C , полученного деструктивной перегонкой остатка, наблюдается продолжительный индукционный период. Этот парафин можно использовать для производства синтетических жирных кислот, однако качество кислот будет не вполне удовлетворительным как по фракционному составу, так и по содержанию оксикислот. Окисление парафина с температурой плавления 54°C , очищенного серной кислотой, показало, что кислотное число и число омыления жирных кислот выше, чем у кислот из парафинов, не прошедших сернокислотной очистки. Исследование образца парафина (70% прямогонного парафина с концом кипения 450°C и 30% парафина, полученного деструктивной перегонкой остатка гача) показало, что эта смесь может служить хорошим сырьем для производства синтетических жирных кислот. При окислении парафина с температурой плавления 51°C выделенные из него жирные кислоты имеют более высокий молекулярный вес, чем из грозненского парафина. При сернокислотной очистке он может быть использован в качестве сырья для производства жирных кислот [148].

На Шебекинском химкомбинате в лабораторных условиях для выяснения возможности получения жирных кислот и спиртов проведен ряд опытов окисления полученного на опытной установке Грозненского НМЗ

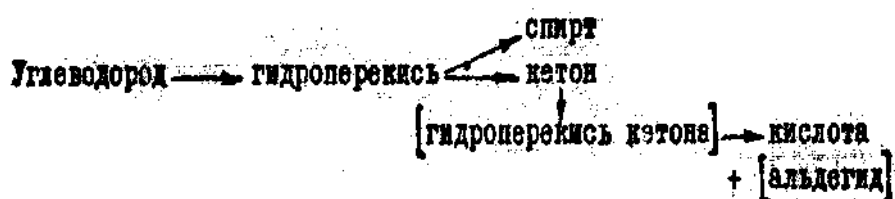
жидкого парафина, закипающего в пределах 270-450 °С и содержащего до 50% изо-углеводородов. Окисление жидкого парафина до кислот проводили в присутствии катализаторов-окислов марганца (0,1% от загрузки), при температуре 120-105 °С до кислотного числа 99 мг КОН. Окисление до спиртов проводили с катализатором борная кислота (4% от загрузки) при температуре 165 °С. На основании проведенных опытов установлено, что парафин, содержащий 50% изо-углеводородов, не окисляется в присутствии даже следов ароматики; при выделении из парафина комплексообразующих последние хорошо окисляются как до спиртов, так и до кислот; парафин, совершенно освобожденный от ароматики, окисляется до спиртов с удовлетворительным качеством как промежуточных продуктов, так и дистиллированных жирных кислот [149].

В качестве исходного сырья для получения синтетических жирных кислот были использованы следующие фракции нефтепродуктов низкопарафинистых нефтей: фильтрат грозненской нефтяной смеси, содержащий 7-8% парафина, выкипающего в пределах 325-425 °С, широкая фракция маслозавода из смеси низкопарафинистых нефтей с содержанием до 8% парафина; коксовый соляр, содержащий до 9% парафина, корачухурский соляр и керосиногазойлевая фракция. Парафин из этих продуктов выделен при обработке сухой мочевиной. Все образцы окисляли в лабораторных стеклянных окислительных колонках с перманганатом калия.

На основании проведенных опытов установлено, что парафины, выделяемые с помощью мочевины из продуктов переработки низкопарафинистых нефтей, вполне пригодны для получения синтетических жирных кислот. Для различных сортов парафина существуют оптимальные условия окисления, позволявшие получать с максимальным выходом кислоты мыловаренной фракции [150].

3.2 Механизм и кинетика окисления парафинов

Согласно современным представлениям, устойчивые продукты окисления углеводородов молекулярным кислородом (спирты, карбонильные соединения, кислоты, эфиры) образуются в ходе окислительного процесса в результате дальнейших превращений промежуточно возникающих перекисных соединений, каковыми в случае окисления в жидкой фазе являются преимущественно гидроперекиси углеводородов. Эти взгляды нашли свое выражение в схеме В. Лакгенбека и В. Притикова:



Однако новые экспериментальные данные по распаду гидроперекисей нормальных алканов в различных условиях показывают, что последовательность образования молекулярных продуктов разложения гидроперекисей, приведенная в схеме Лангенбека и Притикова, требует уточнения и дополнения.

Последовательность образования молекулярных продуктов при медленном окислении O_2 н-алканов в жидкой фазе при умеренных температурах можно представить в следующем общем виде:

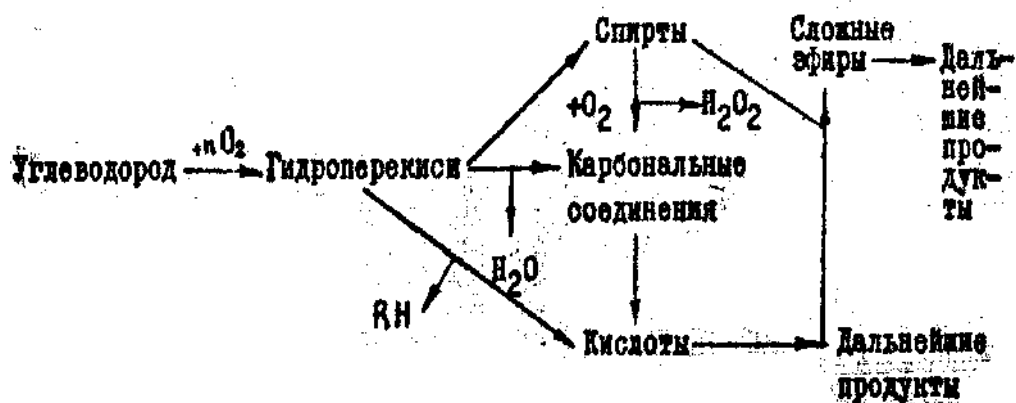


Схема отражает последние экспериментальные данные, показывающие, что карбоновые кислоты образуются в ходе окислительных превращений н-алканов не только путем окисления возникающих предварительно карбонильных соединений, но и непосредственно в результате распада первоначально появляющихся алкильных гидроперекисей - вторичных, первичных, а также многоатомных, как это было ранее установлено на примере разложения дигидроперекиси диизоамины; она включает также представления о том, что возникающие относительно устойчивые продукты (спирты, кислоты, эфиры и др.) могут и в сравнительно мягких условиях подвергаться в среде окисляющегося углеводорода дальнейшим превращениям (сопряженные реакции окисления, распада и др.) [151].

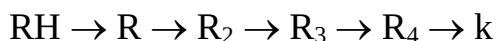
Целью работы [152] являлось исследование механизма образования бифункциональных кислот в процессе получения синтетических жирных кислот окислением парафина. В результате исследования кинетики превращения промежуточно образующихся кетонов в среде окисляющихся н-октадекана и н-додекана получены данные, свидетельствующие о наличии существенных отклонений от α -механизма окисления кетонов.

Окисление жетонов с отклонением от α -механизма является источником образования значительной части кетокислот при окислении парафина. Аналогично за счет отклонения от α -механизма в процессе превращения вторичных спиртов образуются оксикислоты и лактоны. Произведена приближенная оценка относительной реакционной способности С-Н-связей в молекулах вторичных спиртов, кетонов и углеводородов в процессе их окисления.

Проведено [153] кинетическое изучение непрерывного окисления парафина кислородом при 140 °С без катализатора и в присутствии

гомогенного катализатора при 130 °С. В качестве катализатора был использован стеарат двухвалентного марганца и его смесь со стеаратом калия. Изучены кинетические закономерности реакции каталитического и термического окисления парафина в непрерывном режиме при температурах 130-140 °С. Показано, что в случае окисления парафина в открытой системе устанавливается стационарное состояние, при котором концентрация продуктов реакции остается постоянной. В некатализированной реакции значение стационарных скоростей (W_{et}) накопления продуктов реакции имеют экстремальную зависимость от параметра V , где V — удельная скорость подачи сырья. В присутствии катализатора функция $W_{et}=f(V)$ приобретает предельный характер.

Рассмотрены теоретические модели сложных цепных вырожденно-разветвленных реакций с последовательным превращением четырех промежуточных продуктов друг в друга, протекающих с участием различных составов свободных радикалов.



Установлено влияние отдельных факторов (активности радикалов, их констант рекомбинации) на скорость и накопление промежуточных продуктов в сложном цепном процессе [154].

Показано отличие в характере кинетических кривых накопления функциональных групп при окислении парафинов в присутствии марганцевых катализаторов, свидетельствующее в пользу некислотного пути образования эфиров. Переход из диффузионной в кинетическую область поглощения кислорода приводит к уменьшению концентрации эфиров и увеличению концентрации кислот в составе продуктов реакции. Составы спиртов, находящихся в окисляемой среде в свободном и связанном (в виде эфиров) состояниях, идентичны. Полученные данные находятся в соответствии с предположением об образовании эфиров при окислении углеводородов в результате рекомбинации радикалов [155].

Приводятся данные, полученные на примере окисления *n*-тетрадекана [156]. Условия окисления: марганцевый катализатор (0,03% в виде нафтената) при температурах 125, 140 и 155 и калиймарганцевый катализатор (то же количество нафтената *Mn* с равномолекулярным количеством нафтената *K*) при 125°С. Результаты опытов представлены кинетическими кривыми. В результате опытов изучена кинетика окисления нормального тетрадекана в жидкой фазе в присутствии марганцевого и калиймарганцевого катализаторов. Повышение температуры окисления *n*-тетрадекана в пределах 125-155°С приводит к увеличению количества кетонов в составе продуктов окисления и уменьшению количества кислот.

Изменение направления реакции под действием катализатора может быть объяснено непосредственным окислением в его присутствии спиртов в кислоты, минуя стадию образования кетона. В зависимости от состава

катализирующей добавки ее действие может быть только инициирующим или одновременно инициирующим и катализирующим. Описано, что для установления механизма окисления углеводов необходимо знать последовательность образования продуктов реакции в системе и скорости их образования и расходования в ходе процесса. До сих пор для проведения подобных исследований применялся кинетический изотопный метод, который требует наличия "меченых" соединений и умения выделять промежуточные вещества в чистом виде из сложной смеси продуктов окисления. Возможность применения кинетического изотопного метода и реакциях жидкофазного окисления зачастую оказывается ограниченным. В результате проведенной работы предложен метод определения скоростей образования и расходования промежуточных продуктов в открытых системах и этот метод применен для определения скоростей образования и расходования спиртов в реакции окисления *n*-декана. Поскольку гидроперекиси являются основным источником радикалов в процессе окисления *n*-декана, то постоянство концентрации гидроперекисей свидетельствует о том, что концентрация радикалов в условиях опытов при введении деканола-2 не меняется.

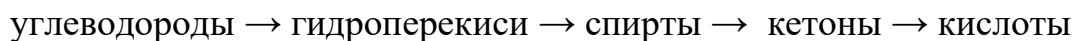
Изучение стационарной концентрации кислот и кетонов показало, что введение спирта не влияет на стационарную концентрацию кислот и увеличивает концентрацию кетонов. Это позволяет сделать вывод о том, что кетоны, по-видимому, образуются из спиртов, тогда как кислоты не образуются в заметной степени ни из спиртов, ни из кетонов [157].

Изучена [158] кинетика распада гидроперекисей *n*-децила в *n*-декане в присутствии ингибитора α -нафтола. Получена величина константы скорости нецепного распада гидроперекисей, которая сопоставлена с константой скорости реакции разветвления цепей при окислении *n*-декана, измеренной методом ингибиторов. Близкие величины этих констант свидетельствуют о том, что реакция разветвления цепи представляет собой нецепной распад молекул гидроперекиси на радикалы. На основании совпадения скорости не цепного распада гидроперекисей и скорости образования спиртов при тех же условиях сделан вывод об образовании радикалов RO в элементарном акте распада молекулы гидроперекиси. Установлено, что ингибитор реакции окисления α -нафтол реагирует не только с радикалом RO₂, но и с радикалами RO, образующимися при распаде гидроперекиси. Подтверждено предположение об образовании свободных радикалов (реакция разветвления цепей) при бимолекулярном взаимодействии насыщенных молекул - гидроперекиси и углеводорода. Это следует из зависимости константы скорости разветвления цепей от концентрации *n*-декана в растворе, а также из факта увеличения этой: константы при замене. Определена величина эффективной константы скорости реакции разветвления цепей в процессе окисления *n*-декана как сумма констант мономолекулярного распада гидроперекиси (в инертном растворителе хлорбензоле) и бимолекулярного взаимодействия гидроперекиси с *n*-деканом. Установлено, что в процессе

окисления н-декана спирты образуются цепным и (частично) молекулярным путем, а расходуются только цепным путем. Кетоны образуются и расходуются только цепным путем.

Методом радиоактивных индикаторных добавок показано, что в процессе каталитического жидкофазного окисления кислородом воздуха природного парафина н-декановая и стеариновая кислоты претерпевают реакцию окислительного декарбоксилирования и этерификации. Сложные эфиры, образующиеся при окислении, также подвергаются реакции окислительного декарбоксилирования. Процесс окислительного декарбоксилирования кислот, протекает до глубины, определяющейся главным образом природой кислоты и температурой реакции. Кинетика этого процесса подчиняется закону реакции первого порядка с учетом предельной глубины превращения. Показано, что основная масса сложных эфиров образуется при окислении не за счет прямой этерификации кислот спиртами, а путем распада и свободно-радикальной перегруппировки - гидроперекисей кетонов. За счет окислительного декарбоксилирования масса кислот образуется лишь незначительная доля углекислого газа, выделяющегося в процессе окисления [159].

Изучен механизм [160] образования целевых продуктов реакции и отмечено, что, несмотря на различные условия протекания реакций окисления по продолжительности, температуре, количеству воздуха и, наконец, при совершенно различных катализируемых добавках, спирты получают с числом углеродных атомов в цепи, близким к числу таковых у исходных углеводородов, а кислоты - различного состава (от муравьиной до кислоты с таким же числом атомов углерода), что и в исходном углеводороде. Тот факт, что кислоты в процессе окисления формируются при сильной дегградации исходной молекулы углеводорода, а спирты - без таковой, свидетельствует о принципиальном различии в механизме их формирования. При исследовании продуктов окисления нормальных спиртов (нонанола, деканола, ундеканолола), полученных в условиях кислотного режима, спирты практически не окислялись и не претерпевали изменений. Следовательно, если исходить из общих представлений окисления углеводородов по схеме:



то спирты не могли являться источником образования кислот.

В условиях спиртового режима спирты в зависимости от молекулярного веса окислялись на 50-25%. Приведенная характеристика роли применяемых каталитических добавок в процессах окисления парафиновых углеводородов в кислоты и свидетельствует о больших возможностях создания новых направленных процессов окисления углеводородов с целью получения ценных кислородсодержащих соединений.

3.3 Влияние основных факторов в периодическом окислении парафинов

Процесс окисления проводили при температурах 120 и 130 °С по переменному температурному режиму 120-105 °С. В качестве катализатора окисления применяли перманганат калия, стеарат марганца и калия и их смесь. Катализатор вводили в количестве - 0,07% марганца и 0,05% калия к весу окисляемого сырья. Представлены результаты окисления спиртов. Установлено, что при окислении спиртов C_8-C_{20} образуется значительное количество летучих продуктов реакции. Это свидетельствует о целесообразности извлечения спиртов из продуктов окисления и нежелательности возврата их на повторное окисление [161].

В статье [162] приводятся результаты, полученные при окислении концентрата нафтеных углеводородов, выделенных из керосино-дизельной фракции анастасиевской нефти. Деароматизация исходного сырья проводилась методом сульфирования с последующей дополнительной очисткой силикагелем. Использовали два образца сырья с содержанием нафтеных углеводородов около 80% вес. и выкипающих в пределах 180-300 и 225-330 °С. В результате изучения влияния отдельных факторов на процесс окисления концентрата нафтеных углеводородов установлены оптимальные условия окисления бескомпрессорным методом: температура 125-130 °С, расход воздуха 200-300 л/кг·ч, катализатор - эквимольная смесь нафтенатов марганца и калия с избыточным содержанием свободных кислот, концентрация по металлу 0,05-0,075% марганца и 0,035- 0,05% калия, глубина окисления - образование 20-25% водонерастворимых кислот. Увеличение молекулярного веса сырья приводит к увеличению выхода водонерастворимых кислот и уменьшению выхода кислот, нерастворимых в петролейном эфире. Термическая обработка натриевых солей кислот приводит к уменьшению их эфирных и карбонильных чисел.

Рассмотрено [163] влияние основных факторов на направление жидкофазного окисления углеводородов с учетом роли диффузионных осложнений. Для окисления использовали фракцию синтина 275-320 °С, содержащую в основном нормальные парафиновые углеводороды. Процесс проводился в лабораторной окислительной колонке. Данные опытов показали, что увеличение количества образующихся нейтральных кислородсодержащих соединений с повышением температуры можно объяснить тем, что под действием температуры изменяется соотношение скоростей окисления (скорость окисления парафиновых углеводородов растет быстрее, чем скорость окисления нейтральных кислородсодержащих соединений).

Изучена [164] возможность окислительной переработки смеси 30% жидких и 70% твердых парафинов на технологическом оборудовании для окисления твердого парафина с целью снижения выхода кубового остатка. Смесь парафинов и возвратных неомыляемых окисляли воздухом в

присутствии двуокиси марганца. Окисление продуктов осуществляли при переменном температурном режиме: смесь исходных парафинов при 125-105 °С, в смесь парафинов и неомыляемых при 120-105 °С. Результаты опытов показали, что при окислении смеси дрогобычского твердого и жидкого парафинов выход низкомолекулярных водорастворимых кислот примерно в 1,5 раза больше, чем при окислении твердого парафина. Выход кубового остатка в два раза меньше кислот фракции C₇-C₉ – в 1,5 раза и фракции C₁₀-C₁₆ - в 1,1 раза больше. Товарные фракции C₅-C₆, C₇-C₉, C₁₀-C₁₆ и C₁₇-C₂₀ полностью удовлетворяют техническим требованиям на СЖК.

Применение для окисления смеси твердого и жидкого парафинов и позволит расширить сырьевую базу производства СХК на 30-40%. Разработан [165] способ окисления парафина воздухом в присутствии катализаторов, состоящих из окислов марганца или гидратов окислов и калия, натрия - щелочей, отличается тем, что с целью уменьшения индукционного периода окисления в нагретый парафин сначала вводят окислы марганца или гидраты окислов, а затем добавляют щёлочь. В случае применения гидрата закиси марганца последний вводят в нагретый парафин в токе инертного газа.

Излагаются [166] результаты работы по выработке оптимального режима окисления мягкого парафина, позволяющие увеличить выход товарной фракции синтетических кислот C₇-C₉. Процесс окисления проводился на лабораторной установке периодического действия. При окислении смеси свежего и возвратного парафинов в соотношении 1:2 при температуре 130 °С и 0,2% катализатора перманганата калия в течение 13,5 ч получают наилучшие показатели. При этих условиях выход сырых жирных кислот по отношению к оксидату составляет 35%, к прореагировавшим углеводородам 73,06%, выход товарной фракции синтетических кислот C₇-C₉ по отношению к смеси сырых кислот - 21,1%, а к исходному парафину – 20,3%.

Рассматривается [167] влияние способа окисления жидкого парафина на выход и качество получаемых жирных кислот. Неглубокое окисление жидкого парафина проводили непрерывным методом. Результаты опытов показали, что выход и качество кислот зависят от способа окисления жидкого парафина. При более высоком выходе сырых жирных кислот, наблюдаемом в процессе непрерывного окисления по Цысковскому, фракции кислот состава C₁₀-C₂₀ образуется на 19% меньше, в кубового остатка в 2,4 раза больше, чем при обычном периодическом процессе. При непрерывном окислении выход кислот фракции C₅-C₆ на 0,8% больше, а кислот фракции C₇-C₉ получается на 3,8% меньше, чем при глубоком окислении.

Мыловаренные фракции кислот, полученные при периодическом окислении, имеют лучшее качество, чем при непрерывном окислении. Их карбонильные и йодное числа примерно в 2-3 раза ниже, в температура застывания несколько выше. Проведено [168] изучение изменения состава жирных кислот в процессе окисления парафина. Окисление проводили в

лабораторной стеклянной колонке при загрузке 150 г исходного сырья и барботировании воздуха со скоростью 2,5 л/мин, катализатор – смесь стеарата марганца с поташом в количестве 0,07 Мг и 0,05% К. Процесс окисления проводили в течение 14 ч до образования примерно 50% жирных кислот. Исследование данных опыта показало, что на состав жирных кислот, выделяемых из окисленного парафина при небольшой глубине окисления и характеризующихся наиболее высокими величинами эфирного и карбонильного чисел, а также содержанием оксикислот, оказывают влияние:

- кислые продукты, возвращаемые вместе с неомыляемыми в процесс окисления;
- особенности окисления кислородсодержащих соединений, вводимых вместе с неомыляемыми на повторное окисление.

Улучшению состава жирных кислот по мере протекания процесса окисления способствует понижение температуры реакции при кислотном числе окисляемого парафина 7-9 с 120 °С до 105 °С.

Рассматривается [169] конкретный и практически очень важный вопрос об условиях воспроизведения процесса жидкофазного окисления. При воспроизведении процесса окисления в ином масштабе необходимо сохранить постоянными следующие факторы: химический состав исходных продуктов, температуру проведения процесса, природу и количество катализатора. На ходе процесса окисления парафинов отражается линейная скорость воздуха в аппарате, эффективность барботажного устройства, что свидетельствует о том, что процесс окисления парафинов протекает в диффузионной области. Установлено, что при моделировании можно не учитывать изменения удельной величины поверхности стенок реакторов различных масштабов. При определении условий моделирования фактор химической емкости можно не вводить и в качестве движущей силы учитывать только концентрацию кислорода в газовой фазе реакционной зоны. Указывается о наличии трех зон в окислительной колонне. Введена зависимость концентрации кислорода как функции от высоты слоя окисляющегося продукта при данной начальной его концентрации. Обсуждено и обосновано применение линейной скорости воздуха в живом сечении окислительной колонны в качестве основного критерия при воспроизведении процесса жидкофазного окисления парафиновых углеводородов в условиях барботажного типа. Показано значение эффективности барботажного устройства при выборе условий моделирования процесса окисления.

Впервые изучены [170] процессы окисления для парафиновых углеводородов, образующих комплекс с карбамидом, выделенных из Карадагской нефти месторождения Гушхана, и установлены следующие оптимальные условия катализированного процесса окисления в присутствии перманганата калия для фракций парафиновых углеводородов, выкипающих в пределах 145-490 °С: концентрация катализатора 0,2% на сырье, температура реакции - начальная 150 и 125 °С с последующим понижением в

течение 3 ч до 110 и 105-107⁰С соответственно; количество пропускаемого воздуха до 600 л/ч на 1 кг продукта; продолжительность окисления 10-14 ч в смеси свежих парафиновых углеводородов с возвратными в соотношениях 1:1 и 1:2. При этом выход карбоновых кислот по отношению к оксидату составляет 25, 5-27,0%, а по отношению к прореагировавшим углеводородам - 90-93,7%. Изучена природа карбоновых кислот, полученных при окислении парафиновых углеводородов, не подвергшихся термической обработке.

Исследованы [171] изменения важнейших физических свойств парафина и полученных из него продуктов на различных стадиях окисления в пенном состоянии. Опыты по окислению парафина для этих целей проводились в колонках лабораторного типа. Скорость воздуха в полном сечении колонки 0,02 м/сек; температура 160 ⁰С. Установлено, что существует два периода окисления парафина. В начальном периоде скорость окисления возрастает, а начиная с кислотного числа 40-45 мг КОН/г убывает со временем. Изучена зависимость основных физических свойств парафина в зависимости от значений кислотного числа и температуры процесса. Найдены константы уравнений для определения удельного веса, вязкости и поверхностного натяжения свежего и окисленного парафина в зависимости от температуры и кислотного числа.

Исследована [172] природа парафиновых углеводородов фракции, выкипающей в пределах 318-445 ⁰С, выделенной из нефти месторождения Гушхана Карадагского района, и показано, что она содержит 96% парафиновых углеводородов, образующих комплекс с карбамидом. Данное сырье является весьма подходящим для оксосинтеза. Установлен оптимальный технологический режим окисления парафиновых углеводородов в присутствии катализаторов: перманганата калия и нафтената кальция. Показано, что при найденных условиях выход целевого продукта (карбоновых кислот) составляет по отношению к оксидату 40,9% вес. Исследована природа карбоновых кислот при найденных условиях. Показано, что фракции карбоновых кислот имеют приемлемые показатели и могут быть использованы в качестве исходного сырья для синтеза моющих средств, пластификаторов и др.

3.4 Катализаторы окисления парафина

Окислению подвергались жидкие парафиновые углеводороды со средним молекулярным весом 250 и удельным весом 0,7799. В качестве инициаторов процесса были использованы [173] перманганат калия в виде 3%-ного водного раствора и марганцевая соль СЖК, которая готовилась обменной реакцией между предварительно нейтрализованными синтетическими жирными кислотами C₁₀-C₁₆ и азотнокислым марганцем в водной среде. Количество инициаторов во всех опытах было постоянным (0,03% в расчете на марганец). Окисление проводилось кислородом, смесью кислорода с азотом (50% кислорода) и воздухом при 130 ⁰С. Показано, что

при окислении жидких парафиновых углеводородов до кислот кислородом воздуха при 130⁰С в динамической системе марганцевая соль синтетических жирных кислот является лучшим инициатором в сравнении с перманганатом калия. В этом случае значительно уменьшаются нежелательные процессы сопряженного с автоокислением декарбоксилирования и декарбонилирования целевых продуктов.

Целью работы [174] являлся подбор органической основы для получения стабильного растворимого катализатора для непрерывного процесса окисления парафина. Исследовались катализаторы, приготовленные из стеариновой кислоты, на основе дистиллированных жирных кислот C₁₇-C₂₀ и обычного окисленного парафина. Наиболее благоприятные результаты получены при использовании в качестве органической основы смеси окисленного парафина (85%) и синтетических жирных кислот (15%). Чем более низкомолекулярны добавляемые кислоты, тем быстрее и легче проходит получение катализатора и тем полнее восстанавливается марганец до валентности ниже четырех. Исследование состава получаемых катализаторов показало, что основное количество марганца находится в виде соединений, не растворимых в серном эфире. В состав соединений, содержащих марганец, входят монокарбоновые кислоты со средним числом атомов углерода 14-15, независимо от того, какая фракция кислот была добавлена в органическую основу при получении катализатора. Дикарбоновые кислоты в этом продукте не найдены. Очевидно, истинным катализатором окисления является комплексное соединение марганцевых и калиевых солей монокарбоновых кислот C₁₄-C₁₅, стабилизированное нейтральными кислородсодержащими соединениями, входящими в состав оксидата, и кислотами другого молекулярного веса. На основании вышесказанного для непрерывного процесса окисления может быть рекомендован катализатор, полученный из смеси оксидата и кислот фракции C₁₀-C₁₆.

Разработаны промышленные способы получения и регенерации марганцево-щелочных катализаторов гетерогенного и гомогенного типа из полупродуктов и отходов производства СЖК. Описан способ получения катализатора из сернокислого марганца и кислых вод. При использовании нового катализатора качество окисленного парафина, лучше. Катализатор, полученный из сернокислого марганца, образует значительно меньше катализаторного шлама. Описаны способы получения растворимого марганец-щелочного катализатора и регенерации катализатора из шламовых вод. Балансовые данные показали, что предложенные методы регенерации катализатора позволяют утилизировать до 70% марганца, находящегося в шламовых водах [175].

Разработан метод приготовления *Mn-K-(Na)*- катализатора на основе солей низкомолекулярных кислот и карбоната марганца или марганцевых карбонатных руд [176]. Окисления парафина в присутствии полученного катализатора показывают, что при применении 0,1% этого катализатора

качество оксидата и кислот получается практически такое же, как и в опытах с добавкой двуокиси марганца или перманганата калия. Однако, активность в этом случае ниже, чем с ацетатом марганца, что объясняется, очевидно, составом кислых вод.

Представлены средние результаты окисления парафина на опытной установке и в заводских условиях с катализатором марганцево-натриевыми мылами кислот C_5-C_9 и двуокисью марганца - отхода витаминной промышленности [177]. Окисленный парафин и техническая смесь жирных кислот, полученные с марганцево-натриевыми мылами, характеризуются более высоким качеством. При дистилляции технической смеси кислот, полученных с марганцево-натриевыми мылами, выход фракции $C_{10}-C_{20}$ больше, а выход кубового остатка на 15% меньше. Применение гомогенного катализатора позволяет исключить стадию приготовления смеси парафина с катализатором и отделение катализаторного шлама.

При изучении механизма реакции жидкофазного окисления углеводородов во многих случаях установлено, что катализатор (соль металла переменной валентности) выполняет одновременно функции иницирующего и ингибирующего агента. Причиной тормозящего действия катализатора в реакции окисления является его взаимодействие с радикалом RO_2 , в результате которого обрывается цепь окисления. Наиболее четко это свойство катализаторов проявляется в периоде индукции реакции [178]. Показано, что эквимолекулярная смесь $K st$ и $Mn st_2$ вызывает длительные периоды индукции (десятки часов) в реакции окисления *n*-декана. В настоящей работе это явление исследовано более подробно. В качестве объекта изучения была выбрана реакция окисления *n*-декана при 140 °С. Катализатор вводится в *n*-декан в виде нагретого углеводородного раствора. Установлено, что в реакции окисления *n*-декана добавки стеарата калия усиливают ингибирующие свойства $Mn St_2$. Наибольшим тормозящим действием обладает эквимолекулярная смесь стеаратов K и Mn . При изучении спектров ЭПР углеводородных растворов $K st \cdot Mn St_2$ и $Mn St_2$ получены доказательства существования комплексной соли марганца, образующейся в присутствии $K St$ и являющейся более эффективным ингибитором, чем $Mn St_2$.

Приводятся результаты [179] изучения роли сульфата калия, солей C_1-C_4 в процессе окисления углеводородов, влияния глубины превращения двухвалентного марганца в четырехвалентный при продувке воздуха, а также испытания натриевых солей C_1-C_4 в качестве компонента катализатора. Установлено, что образующийся при получении катализатора из сернокислого марганца побочный продукт (сульфат калия) в каталитической, реакции окисления углеводородов не участвует, но и не оказывает отрицательного влияния на кинетику процесса и качество конечных продуктов окисления. Применяемые в качестве компонента марганцевого катализатора калиевые соли водорастворимых жирных кислот C_1-C_4 существенно улучшают качество продуктов окисления, сокращают

длительность окислительного процесса при ведении его до кислотного числа 68-70 мг КОН. Калиевые соли жирных кислот C_1 - C_4 могут быть заменены натриевыми солями, в частности полученными из шламовой воды, водного конденсата производства жирных кислот при обработке ее кальцинированной содой. Глубина превращения двухвалентного марганца в четырехвалентный путем продувки катализатора воздухом практически не влияет на качество получаемых продуктов окисления парафина и влияет на время окисления. Валентное превращение марганца идет интенсивно при замешивании катализатора с окисляемым сырьем и в первые часы реакции окисления, поэтому продувка катализатора воздухом не оказывает решающего влияния на степень превращения.

Изучено [180] влияние катализатора, приготовленного на основе технического раствора сернокислого марганца, на процесс окисления парафина, выход и качество жирных кислот. Установлено, что в качестве сырья для приготовления Mn - K мыл может быть использован без очистки от железа технический раствор сернокислого марганца, получаемый как побочный продукт в производстве активированного пиролюзита. Скорость окисления парафина при применении Mn - K мыл из кислот фракции C_{17} - C_{20} и больше C_{20} такая же, как при применении $KMnO_4$, а качественные показатели получаемых смесей жирных кислот в обоих случаях близки. Выход кубовых кислот при применении Mn - K мыл меньше, чем для $KMnO_4$, в мыловаренной фракции больше. Выход жирных кислот по отношению к окисленному парафину при применении Mn - K мыл больше, чем для $KMnO_4$.

Рассмотрен вопрос [181] об использовании $MnSO_4$, получаемого и производстве гипсовского активированного пиролюзита (ГАП), в качестве сырья для получения катализатора. В качестве второго компонента для катализатора были применены калиевые или натриевые соли водорастворимых кислот C_1 - C_9 , полученные на основе кислых вод — отходов производства СЖК. Приведена схема получения катализатора. С катализатором, полученным по этой схеме, на Шебекинском химкомбинате проведено более 20 опытов по окислению в производственных условиях. Длительность окисления и качественные показатели подтвердили выводы, сделанные при окислении в лабораторных условиях.

Описано получение катализатора [182] для окисления парафина до жирных кислот из сернокислого марганца, являющегося отходом производства активного пиролюзита на сернокислотном заводе, и из сернокислого марганца, полученного из шламовых вод, образующихся при окислении парафина и промывке оксидата и содержащих низкомолекулярные кислоты C_1 - C_4 . Издержки на катализатор, полученный на основе сульфата марганца с использованием оксидата, примерно на 50% ниже заготовительной цены перманганата. Издержки на гомогенный катализатор, полученный на основе щелочной двуокиси марганца и оксидата с добавлением 0,025-0,03% вес. калия, снижаются по сравнению с использованием двуокиси марганца в виде гетерогенного катализатора почти

на 15%. Экономия издержек достигается за счет снижения концентрации катализатора в окисляемой смеси углеводородов с 0,1 до 0,07% вес. (по марганцу).

Использование новых гомогенных катализаторов позволяет повысить технический уровень производства СЖК и улучшить их качество, сэкономить тысячи тонн перманганата и щелочных окислов марганца и вместе с этим эффективно утилизировать значительные количества промышленных отходов. Установлено, что стеарат калия, введенный в окисляемый парафин после выпадения из раствора в окисленном парафине соли марганца в осадок, переводит ее обратно в растворимое состояние, по-видимому, благодаря образованию марганцево-калиевых соединений комплексной природы. Одновременно с переходом катализатора в раствор наблюдается резкое увеличение скорости образования кислот [183].

При окислении парафина воздухом по переменнотемпературному режиму 130-107 °С катализатор должен присутствовать в субстрате в активной форме (в растворе) до прекращения процесса окисления. Исследовалась возможность [184] применения в качестве катализатора окисления парафина MnO_2 (0,1%) получаемый при синтезе никотиновой кислоты с добавкой 0,0375% поташа (на калий). Установлено, что показатели качества смешанных жирных кислот и не омыляемых практически аналогичны полученным при окислении парафина с перманганатом калия. Фракционный состав смешанных ("сырых") кислот для обоих катализаторов одинаков. Примерно одинаков и выход кубовых кислот.

Кислотные, эфирные, карбонильные и иодные числа фракций дистиллированных кислот соответственно близки между собой как в опытах при окислении с добавкой двуокиси марганца и поташа, так и в случае ускорения процесса перманганатом калия. Изучена [185] каталитическая активность MnO_2 в сочетании со стеаратом калия. Установлено соотношение между Mn и K в катализаторе для окисления парафина, состоявшем из MnO_2 и калиевых солей жирных кислот, равное 1,25-1. Скорость окисления парафина и качество жирных кислот при окислении с этим катализатором удовлетворительные. Исследовано ускоряющее действие гидратов закиси марганца и смеси окислов марганца с добавкой углекислого калия и калиевых солей жирных кислот. Установлено, что каталитическое действие иона калия в составе марганцевого катализатора практически не зависит от длины радикала жирных кислот. Изучено влияние концентрации соли Mn и температуры на скорость окисления. С увеличением концентрации стеарата марганца от 0,07 до 0,28% скорость окисления парафина увеличивается, а начиная с 0,35% Mn - снижается. При повышенных концентрациях соли Mn карбонильные числа снижаются до минимума. Установлено, что скорость окисления парафина в присутствии Mn - K солей уксусной кислоты примерно такая же, как и при применении Mn - K мыл.

Рассмотрены два пути [186] повышения каталитической активности органических солей Mn :

- введение в окисляемое сырье 0,05% щелочи в присутствии карбоновых солей *Mn* способствует увеличению скорости окисления;
- предварительная активация катализатора, заключающаяся в переводе *Mn* в то состояние, в котором он находится в процессе окисления в конце индукционного периода.

Окисление на активированных катализаторах дало хорошие результаты. Преимущества окисленных солей *Mn* особенно обнаруживаются в непрерывных процессах окисления, где необходимы растворимые в сырье катализаторы.

3.5 Очистка и выделение жидких парафинов Мангышлакских нефтей месторождения Аксаз

В исследовании использовали парафиновые углеводороды (жидкий парафин) КГФ АНПЗ товарных нефтей месторождения Аксаз.

При подборе жидкого парафина КГФ мангышлакских нефтей в качестве сырья для исследования реакций окисления жидких парафинов руководствовались теми соображениями, что мангышлакская нефть обладает большими ресурсами жидкого парафина и тем, что отсутствуют исследовательские и опытные работы по его окислению в ценные химические продукты с применением гетерогенного катализатора.

Жидкий парафин из КГФ мангышлакских нефтей м.р. Аксаз был выделен известным способом [187] путем комплексообразования с карбамидом с дальнейшим расщеплением комплекса и выделением целевого продукта.

При осуществлении комплексообразования с карбамидом применялись: разбавитель-растворитель бензол, активатор этиловый спирт в количестве 10% от веса карбамида. Объемное соотношение КГФ : бензол и весовое соотношение КГФ : карбамид составляет соответственно 1:1,5 и 1:4. Выделенный этим методом жидкий парафин представляет собой смесь предельных углеводородов нормального и изо-строения с примесью циклических углеводородов.

Жидкий парафин КГФ после соответствующей сернокислотной очистки имеет показатели, приведенные в таблице 3.1. Флуоресцентно-индикаторный метод определения группового состава очищенного жидкого парафина показал отсутствие в нем ароматических углеводородов.

Средняя проба жидкого парафина была подвергнута хроматографическому исследованию с целью установления его индивидуального и углеводородного состава. Анализ проводился на хроматографе фирмы «Хитачи» с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 1,8 м, диаметром 1 мм, заполненной хромосорбом W (80-100 меш.), на которой нанесено 10% жидкой неподвижной фазы силиконового эластомера SE-30. Так как исследуемый парафин имеет широкий фракционный состав, анализ его проводился с программированием

температуры колонки, что дает возможность разделить компоненты смеси более четко, чем при работе в изотермических условиях, и сократить продолжительность анализа. Программирование температуры велось от 100 до 300 °С со скоростью 7,5 °С/мин. В качестве газа-носителя применялся гелий, расход которого через колонку составлял 12 мл/мин при давлении на входе 1,5 атм. Объем вводимой пробы 0,5 мкл. Эффективность колонки в этих условиях составляла 1700 т.т. Качественная расшифровка хроматограммы производилась на основании линейной зависимости температуры удерживания от числа углеродных атомов в гомологическом ряду, а также с помощью индивидуальных нормальных арканов методом сравнения их времени удерживания с компонентами анализируемой пробы.

Таблица 3.1 – Некоторые показатели жидкого парафина КГФ месторождения Аксаз

Показатели	Жидкий парафин КГФ нефти месторождения Аксаз
Средний молекулярный вес	233
Удельный вес, d_4^{20}	0,7731
Температура застывания, °С	8,5
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4365
Содержание парафинов, % вес	99,95
Элементарный состав, % вес. С	84,92
Н	15,03
Фракционный состав, % вес:	-
Выкипает н.к. 245 °С	10
251 °С	20
258 °С	30
266 °С	40
274 °С	50
283 °С	60
293 °С	70
305 °С	80
323 °С	90
338 °С	95
348 °С	97

Для количественной оценки хроматограммы были сняты отдельно, без ввода пробы базовой линии при тех же условиях, что и хроматограмма. Такая необходимость была вызвана тем, что при анализе с программированием температуры происходит увеличение улетучивания жидкой фазы с поверхности адсорбента и базовая линия соответственно имеет вид кривой, которую трудно провести, особенно в тех случаях, когда компоненты смеси

недостаточно четко отделяются друг от друга. Полученная таким образом базовая линия позволила произвести качественную оценку компонентов с большой точностью.

Количество каждого компонента смеси рассчитывалось по площадям пиков методом внутренней нормализации. Расчет площадей пиков производился путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты. Поправочные коэффициенты к площади пиков не вводились, так как для парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов выше C_8 они мало отличаются друг от друга и очень близки к единице для пламенно-ионизационного детектора.

На рисунке 3.1. представлена хроматограмма жидкого парафина, выделенного из КГФ мангышлакских нефтей. Как видно из рисунка 3.1., между пиками нормальных алканов выходят пики углеводородов, которые многие авторы относят к изоалканам.

В таблице 3.2. приведен качественный и количественный состав анализируемой смеси жидкого парафина КГФ нефти м.р. Аксаз. Как видно из таблицы 3.2., анализируемая проба состоит из 87,9% нормальных и 12,1% изо-парафинов и представлена смесью н-алканов от декана до пентадекана.

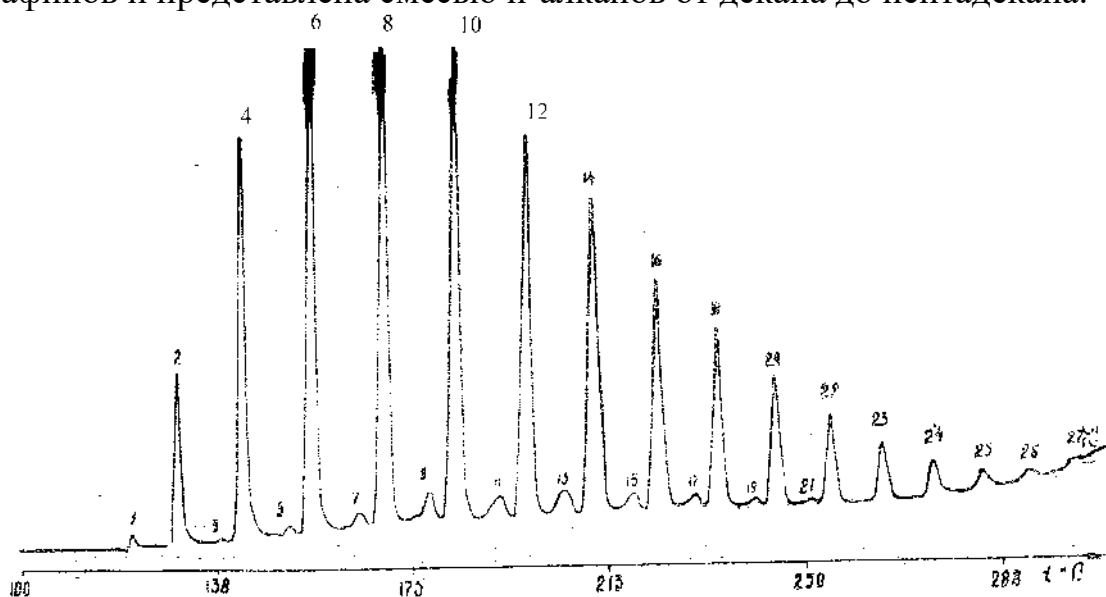


Рисунок 3.1- Хроматограмма смеси жидкого парафина, выделенного из КГФ нефти м.р. Аксаз. Снята в интервале температур от 100 до 300°C (10% SE-30 на хромосорбе W 80-100 меш.)

1 – н- C_{10} ; 2 – н- C_{11} ; 3 – изо- C_{12} ; 4 – н- C_{12} ; 5 – изо- C_{13} ; 6 – н- C_{13} ; 7 – изо- C_{14} ; 8 – н- C_{14} ; 9 – изо- C_{15} ; 10 – н- C_{15} ; 11 – изо- C_{16} ; 12 – н- C_{16} ; 13 – изо- C_{17} ; 14 – н- C_{17} ; 15 – изо- C_{18} ; 16 – н- C_{18} ; 17 – изо- C_{19} ; 18 – н- C_{19} ; 19 – изо- C_{20} ; 20 – н- C_{20} ; 21 – изо- C_{21} ; 22 – н- C_{21} ; 23 – н- C_{22} ; 24 – н- C_{23} ; 25 – н- C_{24} ; 26 – н- C_{25} ; 27 – н- C_{26} ; следы

При этом около 70% от общего количества н-алканов составляют углеводороды C_{12} - C_{17} . На долю каждого из указанных углеводородов приходится в среднем по 10-12%. С дальнейшим увеличением

молекулярного веса н-алканов от C₁₈ до C₂₅ содержание их в смеси постепенно уменьшается.

Таким образом, результаты исследования химической природы жидкого парафина КГФ нефти месторождения Аксаз позволяют заключить, что он является смесью различных парафиновых углеводородов и может служить качественным и перспективным сырьем для исследования реакции окисления и этерификации жидких парафинов. В работе в качестве модельного углеводорода был использован индивидуальный н-гексадекан с показателями: $d_4^{20} = 0,7720-0,7740$, молекулярный вес = 226,4, $n_D^{20} = 1,4335-1,4345$, температура кристаллизации = 16,5-18 °С, температура кипения = 285,5-287,5 °С.

Таблица 3.2 - Результаты хроматографического анализа жидких парафинов, выделенных из КГФ нефти месторождения Аксаз

№№ пп	Компонент	Содержание в смеси, %
1	н-С ₁₀	0,27
2	н-С ₁₁	3,30
3	изо-С ₁₂	0,44
4	н-С ₁₂	8,10
5	изо-С ₁₃	1,01
6	н-С ₁₃	10,9
7	изо-С ₁₄	1,53
8	н-С ₁₄	11,9
9	изо-С ₁₅	1,93
10	н-С ₁₅	11,93
11	изо-С ₁₆	1,97
12	н-С ₁₆	10,80
13	изо-С ₁₇	1,97
14	н-С ₁₇	9,36
15	изо-С ₁₈	1,40
16	н-С ₁₈	6,86
17	изо-С ₁₉	0,92
18	н-С ₁₉	4,97
19	изо-С ₂₀	0,62
20	н-С ₂₀	3,39
21	изо-С ₂₁	0,31
22	н-С ₂₁	2,42
23	н-С ₂₂	1,63
24	н-С ₂₃	1,01
25	н-С ₂₄	0,62
26	н-С ₂₅	0,44
27	н-С ₂₆	Следы

3.6 Окисление жидких парафинов КГФ из нефти месторождения Аксаз

Окисление *n*-парафиновых углеводородов кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов получило широкое распространение в нефтехимии. Жидкофазное гетерогенное каталитическое окисление является одним из наиболее прогрессивных методов синтеза важных веществ для нефтехимических продуктов. Этим методом можно получить ценные кислородсодержащие соединения - спирты, кислоты, кетоны, оксикислоты, эфиры, разнообразные мономеры и др. [151-172, 188-195]

Окисление жидкого парафина КГФ из нефти месторождения Аксаз проводили на лабораторной установке барботажного типа, состоящей из стеклянного реактора, обратного холодильника, газовых часов, реометра, поглотителей для осушки и очистки воздуха, ловушки для улавливания унесенного воздухом углеводорода.

В ходе окислительного процесса отбирались пробы для определения перекисных, карбонильных, кислотных и эфирных чисел по общепринятым методиками на универсальном Ионере ЭВ-74. В качестве катализатора брали двуокись марганца MnO_2 .

Для нахождения оптимальных условий окисления смеси парафиновых углеводородов КГФ нефти м.р. Аксаз с целью достижения максимального выхода карбоновых кислот и оксикислот, было проведено исследование влияния температуры, скорости подачи воздуха, количества катализатора и длительности процесса.

При повышении температуры скорость образования эфироподобных веществ была больше, чем скорость образования кислот. Скорость образования карбонилсодержащих соединений с увеличением продолжительности окисления при разных температурах имеет тенденции к повышению, однако общее содержание их в оксидате намного меньше, чем смеси кислот и эфироподобных веществ.

Влияние температуры окисления на выход карбоновых кислот, оксикислот и их качество, показано в таблице 3.3, из которой видно, что наибольший выход карбоновых кислот наблюдается при температуре 140°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению выхода карбоновых кислот и возрастанию содержания высокомолекулярных продуктов с низкими качествами.

При больших скоростях подачи воздуха более интенсивно идет образование кислот и эфироподобных веществ, а содержание карбонилсодержащих соединений в оксидате намного уменьшается.

Влияние скорости подачи воздуха на выход и качество карбоновых кислот и оксикислот представлено в таблице 3.4. Полученные данные показывают, что для получения карбоновых кислот с высоким выходом оптимальным значением для скорости подаваемого воздуха является 0,5 л/час на 1 г сырья при 6 часовой продолжительности окисления. Повышение скорости подачи воздуха способствует образованию оксикислот.

Таблица 3.3 - Влияние температуры и продолжительности процесса окисления на выход и свойства окисленных продуктов

Температура °С	Количество воздуха л/ч	Время окисления, час	Оксидат				Карбоновые кислоты					Оксикислоты				
			Функциональные числа мг КОН/г				Функциональные числа мг КОН/г					Функциональные числа мг КОН/г				
			Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксиду вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксиду вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число
120	0,5	6	14	19	5	-	5	92	-	-	36	0	0	0	0	0
		10	31	58	27	-	15	93	122	29	-	0	0	0	0	0
130	0,5	6	50	86	36	-	30	120	158	38	-	5	-	-	-	-
		10	80	150	70	-	20	144	194	50	-	20	177	312	195	-
140	0,5	3	21	45	23	18,7	15	141	-	-	-	0	0	0	0	0
		6	84	158	78	20,4	50	145	210	65	18,6	12,6	125	287	162	29,7
		10	117	269	152	24	20,6	174	256	82	26,8	36,4	117	341	224	42,3
150	0,5	3	22	60	38	-	17,5	154	186	-	-	5	0	0	0	0
		6	58	206	148	-	31	166	258	92	-	21	138	368	230	-
		10	92	290	198	-	14	192	324	132	-	54,5	130	410	280	-
160	0,5	3	24	78	48	30	16,4	167	218	51	21	10	148	375	227	58
		10	83	296	252	44	8,5	199	413	214	30	81	145	425	280	70

Таблица 3.4 - Влияние количества подаваемого воздуха на процесс окисления смеси жидких парафинов.
Выходы окисленных продуктов и их свойства

Температура °С	Количество воздуха л/ч	Время окисления, час	Оксидат				Карбоновые кислоты					Оксикислоты				
			Функциональные числа мг КОН/г				Функциональные числа мг КОН/г					Функциональные числа мг КОН/г				
			Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число
140	0,2	6	18	22	4	15	10	121	129	8	33	0	0	0	0	0
		10	39	60	21	18	21	153	210	57	-	0	0	0	0	0
140	0,33	6	56	144	58	-	31,5	140	184	44	-	3	-	-	-	-
		10	86	148	62	-	22,5	150	214	64	-	15	90	223	133	-
140	0,5	3	21	45	23	18,7	15	141	-	-	-	0	0	0	0	0
		6	84	158	78	20,4	50	145	210	65	18,6	12,6	125	287	162	29,7
		10	117	269	152	24	20,6	174	256	82	26,8	36,4	117	341	224	42,3
140	0,7	3	29	48	38	47	21	129	213	84	19	0	0	0	0	0
		6	68	120	132	59	35,6	135	239	104	33	11,4	103	302	199	35
		10	100	261	161	-	15,7	169	277	108	16	47	62	199	128	45

Таблица 3.5 - Свойства карбоновых оксикислот, полученных при окислении смеси жидких парафинов кислородом воздуха при 140⁰С с различным количеством катализатора

Количество MnO_2 , вес. %	Время окисления, час	Оксидат				Выход к оксидату, вес. %	Карбоновые кислоты						Выход к оксидату, вес. %	Оксикислоты					
		Функциональные числа, мг КОН /г					Функциональные числа, мг КОН/г							Функциональные числа, мг КОН/г					
		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	n_D^{20}	d_4^{20}		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	n_D^{20}	d_4^{20}
0,15	3	8	21	13	16,6	8,05	141	-	-	11	1,4542	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	67	120	53	17	34,3	145	210	65	18,6	1,4465	0,8854	6,7	125	287	162	29,7	1,4680	1,0670
	10	107	209	102	18,1	25,3	174	256	82	26,8	1,4461	0,9937	36,9	117	341	224	42,3	1,4678	
	15	145	225	80	20,3	16,6	201	308	107	44,8	1,4420	0,7810	70	115	463	270	44,8	1,4560	
0,5	3	25	45	13	16,7	15,6	139	190	51	13	1,4535	-	-	-	-	-	-	-	
	6	84	158	78	20,4	50	144	222	78	18	1,4456	0,8579	12,6	125	354	222	43	1,4631	1,0892
	10	117	269	152	34	20,6	150	251	101	21,5	1,4490	0,9313	29,4	100	378	258	48	1,4651	1,0640
	15	134	337	203	31,9	19,3	160	269	109	24	1,4490	0,9389	55,4	112	394	282	62	1,4685	-
1	3	25	41	18	13,3	16,3	135	229	94	24	1,4531	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	68	124	56	21	36,4	142	263	121	26	1,4528	0,9534	10,2	96	330	234	28	1,4558	-
	10	105	224	119	27	13,6	150	281	131	12,6	1,4488	0,9215	21,7	83	356	273	32	1,0056	1,0670

Из данных, приведенных таблице 3.5, вытекает, что через 6 часов окисления при количестве катализатора 0,5% на загрузку (при котором выход карбоновых кислот является максимальным), содержание в смеси оксикислот составляет всего 12,6%. При малом количестве катализатора (0,15%) через 5 часов окисления выход оксикислот достигает 70% от оксидата.

Содержание карбоновых кислот в оксидате очень сильно зависит от временного фактора. С увеличением продолжительности окисления при всех изученных условиях выход карбоновых кислот в начальный период реакции быстро растет, а затем, пройдя через максимум, почти столь же быстро падает.

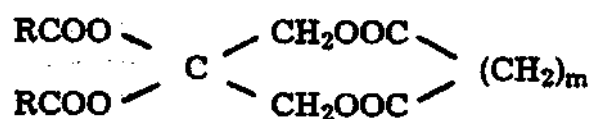
Наряду с каталитическим окислением смеси жидких парафиновых углеводородов мангышлакских нефтей проводились в аналогичных условиях исследования по окислению указанного сырья в отсутствие катализатора. При этом установлено, что без катализатора, при прочих равных условиях (температура 140°C, скорость подачи воздуха 0,5 л/час на 1 г сырья), в течение 15 часов окисление практически не начинается. Анализ пробы, отобранной через 15 часов, показал кислотное число в мг КОН/г сырья, равное нулю.

Только через 18 часов окисления кислотное число оксидата стало равно 30 мг КОН/г сырья, в то время как в присутствии катализатора через 15 часов кислотное число оксидата достигает 133-151 мг КОН/г продукта.

3.7 Этерификация продуктов окисления жидких парафинов

Добыча, сбор и переработка парафинистых нефтей, а также использование парафинсодержащих нефтепродуктов, осложняется потерей их подвижности при температурах окружающего воздуха. В основе потери подвижности нефтей и нефтепродуктов лежат процессы кристаллизации твердых углеводородов и их структурообразование. Наиболее простым способом повышения подвижности парафинистых нефтей и нефтепродуктов является использование депрессорных присадок [14, 194-201].

К неполимерным веществам, применяемым как депрессоры, относятся, во-первых, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов: этиленгликонаты, глицераты, эфиры пентаэритрита, эфиры дикарбоновых кислот и высших спиртов; высших монокарбоновых кислот, пентаэритрита и дикарбоновых кислот, например:



Можно предполагать, что из образующихся при окислении жидкого парафина карбоновых, оксикарбоновых кислот путем этерификации их со

спиртами возможно получение сложноэфирных продуктов, которые проявляют депрессорные свойства к нефтям и нефтепродуктам.

Сложные эфиры карбоновых кислот получают обычно взаимодействием карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов: серной кислоты, окиси цинка и других. Однако применение кислотных катализаторов в частности окиси цинка, имеет ряд недостатков: окись цинка неполностью выделяется из реакционной смеси и загрязняет продукт реакции; кроме того, в присутствии окиси цинка удлиняется процесс этерификации: вследствие образования стойких эмульсий при промывании этерификата. Проще и с лучшими выходами осуществляется синтез сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот при применении в качестве катализаторов органических ионитов.

В присутствии катионита синтезирован ряд эфиров адипиновой и себаценовой кислот и различных спиртов: изоамилового, н-гексилового, н-гептилового, н-октилового, 2-этилгексилового, н-нонилового и н-децилового. Кроме того, был получен пентаэритритовый эфир смеси синтетических жирных кислот.

Применение ионитов [187] в качестве катализаторов исключает необходимость отмывать этерификат от катализатора и непрореагировавшей кислоты, которая извлекается анионитом.

Замена обычных кислотных катализаторов ионообменными смолами позволяет значительно сократить продолжительность реакции, исключить такие трудоемкие процессы, как промывка водой этерификата и его сушка, способствует уменьшению потерь органической кислоты и обеспечивает высокий выход. Кроме того, иониты, применяемые в реакции этерификации, можно использовать многократно - они легко регенерируются.

Этерификацию продуктов окисления жидких парафинов со следующими показателями: кислотное число 144 мг, эфирное число 78 мг, число омыления 222 мг, карбонильное число 18 мг КОН/г проводили взаимодействием с абсолютированным этиловым спиртом в присутствии катализатора КУ-2 в среде сухого бензола нагреванием до 100-110⁰С до прекращения выделения воды на аппарате Дина-Старка.

По окончании реакции отфильтровывали катализатор, отгоняли непрореагировавший этиловый спирт и растворитель — бензол. Строение полученного светлого вязкого вещества устанавливали с помощью ИК-спектроскопии. В спектрах с большой интенсивностью выявлены полосы с частотой поглощения в области 3400 и 1100, 1230, 1730, 1380 и 1450 см⁻¹, характеризующие соответственно гидроксильную, карбонильную, эфирную, алкильную и метиленовую группы, что говорит о принадлежности этих веществ к классу сложных оксиалкиловых эфиров жидкого парафина.

Проведенные лабораторные испытания этерификации этиловым спиртом оксидата жидкого парафина, показали, что происходит незначительный эффект изменения температуры застывания по отношению к дизельному топливу марки Л-0,2-62, производимому ТОО «АНПЗ», в

пределах 1-2⁰С. Вероятно, это связано с тем, что эти соединения имеют небольшие молекулярные массы. Как известно из литературы, депрессорные присадки должны обладать большой молекулярной массой, которая в несколько раз превосходит молекулярные массы наиболее тяжелых парафинов содержащихся в топливах. Поэтому дальше продолжено исследование по разработке депрессорных и сложноэфирных продуктов окисления парафиновых углеводородов в двух направлениях: во-первых, получать эфирокислоты и их сложноэфирные производные из высокомолекулярных парафиновых углеводородов (твердых парафинов и из олигомеров олефиновых полимеров), во-вторых этерификацию эфирокислотных фракций нужно вести с высшими спиртами, т.е. с более длинными углеродными цепями.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ И ЭТЕРИФИКАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ

4.1 Промышленные твердые парафины

Промышленностью [187] вырабатывается широкий ассортимент твердых нефтяных парафинов различного назначения: высокоплавкие парафины с интервалом температуры плавления в 2°C (от 50 до 58°C) при содержании масла не более $0,8\%$ (масс.); неочищенные парафины с температурой плавления $45-52^{\circ}\text{C}$ и содержанием масла не более $2,2\%$ (масс.), отличающиеся высоким содержанием n -алканов; пищевые парафины, получаемые из парафиновых дистиллятов малосернистых нефтей, относятся к парафинам высокой степени очистки. В них не допускается содержание канцерогенных веществ, в частности 3,4 - бензапирена. Парафины для пищевой промышленности различаются по температуре плавления ($50-54^{\circ}\text{C}$) при содержании масла не более $0,5\%$ (масс.).

Парафины представляют собой продукты белого или желтого цвета, состоящие преимущественно из парафиновых углеводородов нормального строения. По температуре плавления различают парафины жидкие (27°C) и твердые ($28-70^{\circ}\text{C}$); твердые парафины делятся на мягкие ($28-45^{\circ}\text{C}$), среднетеплостойкие ($45-50^{\circ}\text{C}$) и твердые ($50-65^{\circ}\text{C}$). В цепях жидких парафинов содержится от 9 до 24 атомов углерода, они на $90-99\%$ состоят из n -алканов и выкипают в пределах $180-370^{\circ}\text{C}$. Твердые парафины — кристаллические продукты, содержащие - от 20 до 40 атомов углерода в цепи. Помимо n -алканов ($75-98\%$) в твердых парафинах содержатся изоалканы, значительно меньше нафтеновых и еще меньше ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями. Молекулярная масса парафиновых углеводородов составляет $350-420$.

С повышением температуры плавления парафинов вязкость их увеличивается и при числе атомов углерода в молекуле 40 составляет около $8\text{ мм}^2/\text{с}$ при 100°C . Плотность индивидуальных парафиновых углеводородов при температуре их плавления одинакова и колеблется от 777 до 782 кг/м^3 .

При переходе парафина из твердого состояния в жидкое и наоборот его объем изменяется, соответственно увеличивается или уменьшается на $11-15\%$. Степень изменения объема зависит от плотности и молекулярной массы. Теплопроводность парафина ($t_{\text{пл}} = 50,4^{\circ}\text{C}$) в твердом состоянии равна $0,198\text{ Дж/(м}\cdot\text{с}\cdot^{\circ}\text{C)}$. В зависимости от области применения вырабатывают парафины с содержанием масла от $0,5$ до $2,3\%$. Содержание масла влияет на температуру плавления парафина. С его увеличением температура плавления снижается.

Очищенные парафины могут быть матовыми или прозрачными. Матовость обусловлена оптической анизотропностью его кристаллов, а также трещинами между ними. Прозрачны обычно парафины узкого фракционного состава. При длительном хранении парафин становится более

прозрачным, что объясняется происходящей в нем рекристаллизацией, сопровождающейся укрупнением кристаллов, в результате чего светорассеивание уменьшается. К эксплуатационным свойствам относятся твердость, механическая прочность эластичность и др. Все они зависят от химического состава, вида связей между молекулами, их строения и плотности упаковки. При одинаковой температуре плавления парафины имеют большую твердость, чем церезины. Парафины при испытании, в статических условиях имеют высокую механическую прочность, в то время как в динамических условиях они хрупки.

Были проведены исследования [202] с целью определения возможности получения из дистиллятов гидрокрекинга твердых парафинов, содержащих менее 1% масла.

Церезины представляют собой кристаллические продукты от желтого до коричневого цвета, в состав которых входят нафтеновые и ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями преимущественно изостроения, а также высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального и изостроения. Молекулярная масса церезинов составляет от 500 до 750. В отличие от парафинов церезины при равной молекулярной массе имеют более высокую температуру плавления, вязкость и плотность; они менее тверды и более пластичны, чем парафины. Температура каплепадения их колеблется от 57 до 85 °С.

Промышленностью вырабатывается широкий ассортимент нефтяных церезинов различного назначения. Характеристика некоторых парафинов и церезинов приведена ниже:

	Парафины				Церезины			
	В ₁ 50-52	В ₄ 56-58	Т	НС	80	75	67	57
Температура °С	50-52	56-58	≥50	42-50	-	-	-	-
плавления								
каплепадения, не	-	-	-	-	80	75	67	57
ниже, %								
Более..								
Масла...	0,8	0,5	2,3	5,0	-	-	-	-
Механических		отсутствуют			0,02	0,05	0,05	0,05
примесей								
Цвет								
по КН 51, мм,								
не менее...	270*	270*	70**	не опр.	-	-	-	-
по НРА, марки,								
не более	-	-	-	-	5,5	5,5	5,5	5,5
Глубина								
проникания иглы,				Не				
при 25°С 0,1 мм, не	18	13	определяется		16	18	30	30
более								

*по стеклу № 1.

**по стеклу № 2.

Часто парафины и церезины в чистом виде не удовлетворяют требованиям потребителей по тем или иным свойствам. Необходимых качеств достигают при их смешении, получая композиции для кондитерской и сыродельной промышленности.

Нефтяные восковые композиции. Особое место среди продуктов, получаемых на базе твердых углеводородов, занимают микрокристаллические нефтяные воски, представляющие собой твердые кристаллические продукты, содержащие от 40 до 70% (масс.) изо- и циклоалкановых углеводородов. Плотность нефтяных восков колеблется от 800 до 860 кг/м³, молекулярная масса их 420-680, температура плавления 50-67 °С. В отличие от церезинов содержание масла в восках значительно выше и достигает 18% (масс.).

Восковые композиции получают: на базе отходов обезмасливания высокоплавкого парафина (воск ЗВ-1); при депарафинизации остаточных рафинатов (петролатумные воски Омск-1 и Омск-7); при карбамидной обработке петролатума (воск ЗВ-2); при обезмасливании петролатума (воски ЗВ-3 и ЗВФ).

Продукты, получаемые на базе твердых углеводородов нефти, все шире используют в различных отраслях народного хозяйства. Так, твердые парафины являются сырьем для производства жирных кислот и спиртов, α -олефинов, белково-витаминных концентратов, применяются для пафинирования бумаги и картона, покрытия сыров и фруктов, в спичечном и свечном производстве, в парфюмерной промышленности и медицине, при производстве поверхностно-активных веществ и т. д. Жидкие парафины используют для производства белково-витаминных концентратов.

Церезины широко применяют в производстве пластичных сказок вазелинов (смесь церезина и петролатума с нефтяным маслом), предметов бытовой химии (мастик, свечей, гуталинов), в качестве пропиточного и изоляционного материала в электро- и радиотехнической промышленности.. На основе парафинов и церезинов разработаны физические антиозонанты для шинных резин и резиновых технических изделий, а также восковые композиции, состоящие из парафина и церезина. При добавлении церезина повышаются температура плавления парафина и его пластичность [201].

Атактический полипропилен в зависимости от способа полимеризации пропилена образуется полимер разного стереоизомерного состава. Структура полипропилена может быть нескольких типов (изотактическая, синдиотактическая, атактическая и стереоблочная). Различие между указанными структурами молекулярной цепи обусловливается неодинаковым положением метильной группы у третичного атома углерода. Изотактический и синдиотактический полимеры имеют совершенно регулярно построенные цепи, располагающиеся вдоль винтовой оси (спирали). Структуру называют изотактической, если все метильные группы находятся по одну сторону от воображаемой плоскости главной цепи. Структура с регулярно чередующимся расположением метильных групп по

разные стороны главной цепи называется синдиотактической, а структура со стерически нерегулярной последовательностью метильных групп — атактической. Стереоизомеры различаются между собой по свойствам. Атактический полипропилен представляет собой каучукоподобный продукт с высокой текучестью, стереоблокполимеры обнаруживают уже некоторую прочность, хотя и они обладают свойствами эластомеров. Изотактический полипропилен — вязкий продукт с высоким модулем упругости [203-208].

Низкомолекулярные атактические фракции необходимо удалить из полимера, так как со временем они мигрируют к поверхности изделий, делая их липкими на ощупь. Стереоблокполимеры хорошо совмещаются с изотактическим полипропиленом. В известной степени они действуют как внутренний пластификатор и снижают кристалличность полимера. Их удаляют из полимера полностью или хотя бы частично в зависимости от назначения изделия. Для некоторых целей (в частности, для получения высокопрочного волокна) требуется полипропилен, обладающий практически 100%-ной степенью изотактичности.

Атактические и стереоблочные фракции удаляют из полимера экстракцией. Растворимость этих фракций зависит от применяемого растворителя и температуры. Экстракция обычно производится алифатическими углеводородами; Хлорированные растворители отличаются несколько лучшей растворяющей способностью, однако они отщепляют хлористый водород, который в незначительных концентрациях вызывает коррозию оборудования и привносит в полимер следы железа; существенно снижающие его термоокислительную стойкость.

Растворимость полипропилена является функцией его пространственной упорядоченности (т. е. способности к кристаллизации) и молекулярного веса. Следовательно, при низких температурах растворяются прежде всего низкомолекулярные аморфные фракции, а при более высоких — низкомолекулярные и наименее упорядоченные стереоблочные. Аморфные фракции можно удалить высшими углеводородами (например, гептаном или бензином) при нормальных температурах (20 °C). Полное удаление стереоблокполимеров возможно лишь при повышенной температуре (до 100 °C). Натта характеризует изотактический полимер как фракцию, неэкстрагируемую кипящим н-гептаном.

Экстракцию атактической фракции можно осуществлять и низшими углеводородами (C₃) при температурах ниже 0 °C. Степень экстракции в этих условиях практически такая же, как при экстракции бензином при 20 °C, но в данном случае полимер легче отделить от остатков растворителя [203].

Экстракцию нередко совмещают с отмывкой или дезактивацией остатков катализатора. Операцию выполняют либо в противоточных экстракторах, либо периодически с последующим удалением растворителя фильтрацией или центрифугированием.

Растворенные аморфные фракции или стереоблокполимеры при необходимости можно выделить в твердом виде. В настоящее время уже

найжены методы использования атактических и стереоблокполимеров во многих отраслях промышленности.

Воск полиэтилена. При реакции бензина и промывочного раствора полиэтилена при отгонке бензина остается воск (низкомолекулярный полиэтилен) и продукты разложения катализатора, соли [206, 207], которые считаются отходами производства полиэтилена.

4.2 Реакция окисления твердых парафинов и этерификация продуктов окисления

О механизме окисления и этерификации продуктов окисления низкомолекулярных парафиновых углеводородов и жидких парафинов изложено в предыдущих главах 2 и 3. Механизм окисления высокомолекулярных парафиновых углеводородов в жидкой фазе молекулярным кислородом довольно сложен и представляет собой совокупность большого числа макроскопических стадий, протекающих как параллельно, так и последовательно и зависящих в значительной степени от внешних условий.

Были исследовано окисления твердых промышленных парафинов: «Воск» - низкомолекулярный полиэтилен, «Атактика» - низкомолекулярный атактический полипропилен и твердый парафин, являются высокомолекулярными углеводородами, также можно их отнести к низкомолекулярным олефиновым полимерам.

Сразу же после открытия в 1954 г. изотактического полипропилена и полибутилена Натта с сотрудниками приступили к изучению термического и каталитического окисления полипропилена [208, 209].. Одновременно изучались методы активации и пероксидации полипропилена ионизирующим излучением. Запатентованы процессы пероксидации поли- α -олефинов молекулярным кислородом при относительно низких температурах (до 80 °С) и давлениях выше 1 кгс/см² в растворе органических растворителей (кумола с небольшой добавкой метанола). Например, при окислении в этих условиях атактического полипропилена образуется полимер с молекулярным весом ~11000, содержащий одну перекисную группу на 47 мономерных звеньев. После восстановления гидроперекисных групп до гидроксильных полипропилен можно сшивать диизоцианатами [203-206, 208, 209].

Для получения привитых полимеров из изотактического полипропилена и сополимеров пропилена с этиленом предложен также процесс пероксидации воздухом при температуре 70 °С и давлении 3 кгс/см², причем концентрация перекисей по истечении 5 ч достигает 0,03 вес.%. Окислительная деструкция полипропилена, предназначенного для переработки в волокно, может быть осуществлена при 145 °С и повышенном давлении воздуха в суспензии порошкообразного полимера в метаноле, а также в растворах или суспензиях поли- α -олефинов (полученных нагреванием с водяным паром под давлением).

В результате глубокой окислительной деструкции изотактического или аморфного полипропилена получают воскообразные вещества.

Окислительная деструкция проходит быстрее в присутствии ди-трет-бутилперекиси при 160 °С, причем воскообразные эмульсии можно применять в лакокрасочной промышленности. Полимер с низким молекулярным весом (в пределах 900 — 30000) и температурой плавления не ниже 100 °С можно получить при термообработке полипропилена при 310-480 °С в течение 30 мин. Известен процесс окисления поли- α -олефинов, диспергированных в водной фазе, при давлении воздуха до 20 кгс/см² и температуре 90 °С. Водные эмульсии лаурилсульфата натрия и окисленного сополимера пропилена с этиленом пригодны для шлихтования тканей, а также для производства красок и лаков.

Добавка к полипропилену до 10% окисленного полипропилена с температурой плавления 88-110 °С и содержанием кислорода 1,3-3,7% (получен при окислении воздухом в течение 5 ч при 240 °С) приводит к снижению его температуры хрупкости [208, 209].

В связи с большим перспективным значением использования направленной пероксидации полипропилена для реакций прививки различных мономеров представляет интерес вопрос об условиях накопления перекисей в процессе окисления. Роговин с сотрудниками [211, 212] окисляли полипропиленовые волокна без стабилизатора воздухом при 100 °С в течение 96 ч для прививки метакриловой кислоты и достигли максимальной концентрации перекисей 0,031%, причем прочность волокон снизилась на 40%. Известно что пероксидация может проходить без существенной деструкции при более низких температурах (70-80 °С), причем пероксидация изотактического полипропилена протекает главным образом в межкристаллических аморфных областях, преимущественно в поверхностном слое. Для пероксидации порошкообразного изотактического полипропилена при 40-100 °С или волокон из него используется смесь воздуха и летучей органической перекиси (трет-бутилперекиси).

Для поверхностного окисления пленок можно применять различные окислители, такие, как $K_2C_2O_7$, $KmnO_4$ в растворе серной кислоты. Перекисные группы образуются и при окислении полипропилена азотной кислотой или двуокисью азота. Представляет интерес метод получения пероксидированного полипропилена из бромированного полипропилена за счет реакции с 5,8% H_2O_2 в среде простого эфира при добавке пиридина. Полипропилен в присутствии кислорода окисляется при любом физическом воздействии: как при механической деструкции и под влиянием электрической дуги или коронного разряда.

Реакция окисления полимеров включает те же элементарные стадии, что и окисление низкомолекулярных парафиновых углеводородов. Однако, специфика полимерного состояния значительно изменяет вклад отдельных стадий в общий процесс.

При умеренных температурах, ниже 200 °С, практически весь кислород, вступающий в реакцию с полимером, проходит через стадию образования гидроперекисных групп, так как длина кинетических цепей

обычно достаточно велика, и образование кислородсодержащих продуктов на стадии обрыва цепи можно не учитывать [211]. В работе [212] показано, что около 50% кислородсодержащих продуктов может быть отмыто от окисленного полипропилена спиртом.

На лабораторных условиях для исследования выбраны твердый промышленный парафин с температурой плавления 45 °С, индивидуальные н-парафиновые углеводороды состава C₁₅-C₂₄ с чистотой 99,5% производства Новочеркасского завода синтетических продуктов, а также относящиеся к твердым парафинам низкомолекулярных отходов производства полиэтилена, так называемый «Воск», и низкомолекулярный отход производства полипропилена — атактический полимер «Атактика».

Окисление выбранных твердых парафинов [189, 190] проводилось в следующих условиях: в качестве катализатора брали двуокись марганца MnO₂, скорость подаваемого воздуха 0,5 л/час на 1 г сырья при количестве катализатора 0,5% на загрузку. Окисление проводили в течение 6 часов при 140 °С в растворе гептана, нонана.

Этерификацию продуктов окисления твердого парафина, «Воска» и «Атактики» проводили с этиловым спиртом в среде бензола в присутствии катализатора КУ-2 в течение 4 часов при 90 °С в стеклянной колбе, снабженной ловушкой Дина-Старка, при перемешивании.

Строение синтезированных сложных оксиэфирных соединений твердых промышленных парафинов (твердый парафин, воск, атактика) устанавливали с помощью прибора ИК-Фурье спектрометра LR-200, Termo Nicolet. Как видно, из рисунков 4.1, 4.2, 4.3 в ИК-спектрах выделены полосы с частотой поглощения в области 1715, 1719, 1720 см⁻¹, относящиеся к C=O-группе алифатических сложных эфиров, 1463, 1462, 1467 см⁻¹, относящиеся к метиленовой группе при -CH₂-O-C-, и 1377 см⁻¹, относящаяся к симметричному



деформационному колебанию алифатической CH₃-группы, которая согласуется с данными [213-215].

Таким образом, в результате этерификации продуктов окисления твердого парафина, «Воска» и «Атактики» по данным ИК-спектроскопических исследований можно предположить, что в молекулах этих высокомолекулярных соединений образуются сложноэфирные функциональные группы, поэтому их можно рассматривать, как сополимеры этилена или пропилена с винилацетатом.

4.3 Исследование депрессорных свойств полученных соединений на температуру застывания летнего дизтоплива, выпускаемого ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод»

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств нефтей, топлив и масел является использование депрессорных присадок. Это вещества, при введении которых в малых дозах (обычно 0,05-0,10%) достигается существенное снижение температуры застывания и улучшение текучести при низких температурах. В отличие от всех других способов, это направление обеспечивает рациональное использование нефтяных ресурсов и комплексное улучшение низкотемпературных свойств различных нефтепродуктов и нефти [14, 17, 189, 215, 216].

В работах [199, 221, 223], посвященных особенностям применения дизельных топлив зимой, показано, что нефтеперерабатывающими заводами России вырабатывается в основном летнее дизельное топливо 89% от общего объема производства, зимнее – 10%, арктическое – 1%. Потребность в низкозастывающих дизельных топливах удовлетворяется лишь на 40%. Дефицит в зимних сортах топлива заставляет потребителей использовать смеси летнего дизельного топлива с бензином или керосином. Это приводит к снижению цетанового числа, вязкости, увеличению износов топливной аппаратуры и двигателя.

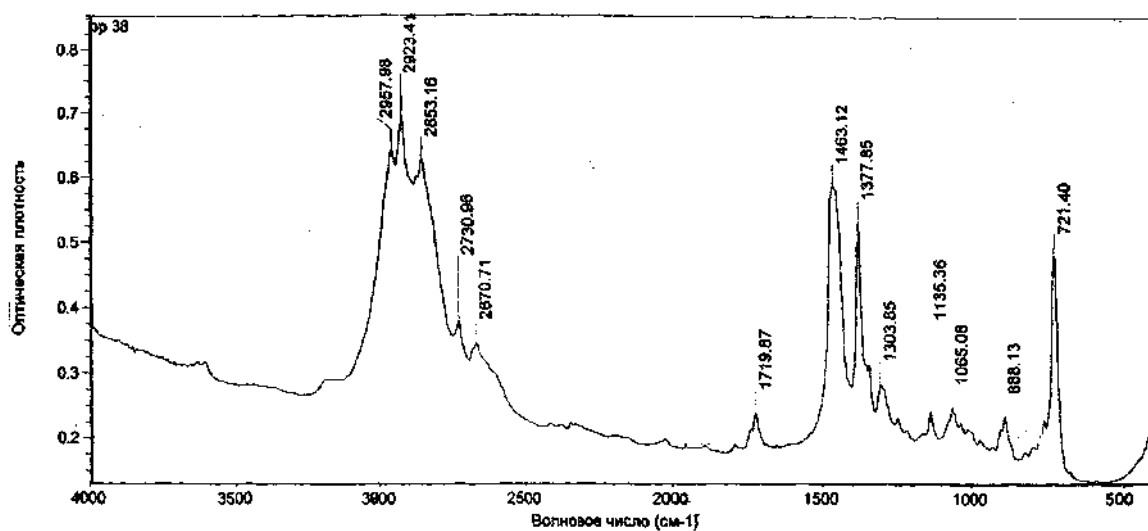
Основной проблемой такого смешения является малое снижение температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости, т.е. показателей, которые определяют условия применения топлива. Показаны [201] низкотемпературные свойства летнего дизельного топлива, содержащего от 10 до 80% авиационного керосина ТС-1. Получить зимнее дизельное топливо 3-35 с температурой помутнения минус 25⁰С не удастся даже при добавке к летнему дизельному топливу 80% авиационного керосина ТС-1.

Малая эффективность использования легкокипящих фракций с целью снижения температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости и отклонения их значений в сторону высококипящего компонента объясняется слабой растворимостью высокоплавких парафиновых углеводородов, содержащихся в летнем дизельном топливе. Использование смесей летнего дизельного топлива, разбавленного бензином или керосином, малоэффективно не только с точки зрения низкотемпературных свойств, но и связано с расслоением таких смесей при холодном хранении.

Расслоение топлива на 2 слоя: верхний - прозрачный и нижний — мутный, содержащий кристаллы парафиновых углеводородов, затрудняет его применение, так как в реальных условиях заправка осуществляется снизу бака или емкости, в результате чего на фильтры попадает топливо, в котором уже образовалась кристаллическая фаза. Идеальным является топливо, в

котором кристаллическая фаза равномерно распределена по всему объему топлива.

Признано, что наиболее эффективным способом улучшения низкотемпературных свойств топлив является применение депрессорных присадок. За рубежом депрессорные присадки используются более 30 лет. В России производство зимнего дизельного топлива ДЗп с депрессорной присадкой впервые было организовано в АООТ "Ярославнефтеоргсинтез". Топливо ДЗп по ТУ 38.101889-81 изготавливается на базе летнего дизельного топлива с температурой помутнения не выше -5°C . Добавкой депрессорной присадки обеспечивается снижение температуры застывания до -30°C и предельной температуры фильтруемости до -15°C . В результате комплекса испытаний в холодильных камерах и эксплуатационных условиях была установлена температура применения топлива ДЗп не ниже -15°C для автомобилей и -20°C для тракторов.



Чт Июн 09 11:26:23 2005 (GMT+07:00)

Рис. 4.1- ИК-спектр этерификации продуктов окисления твердого парафина

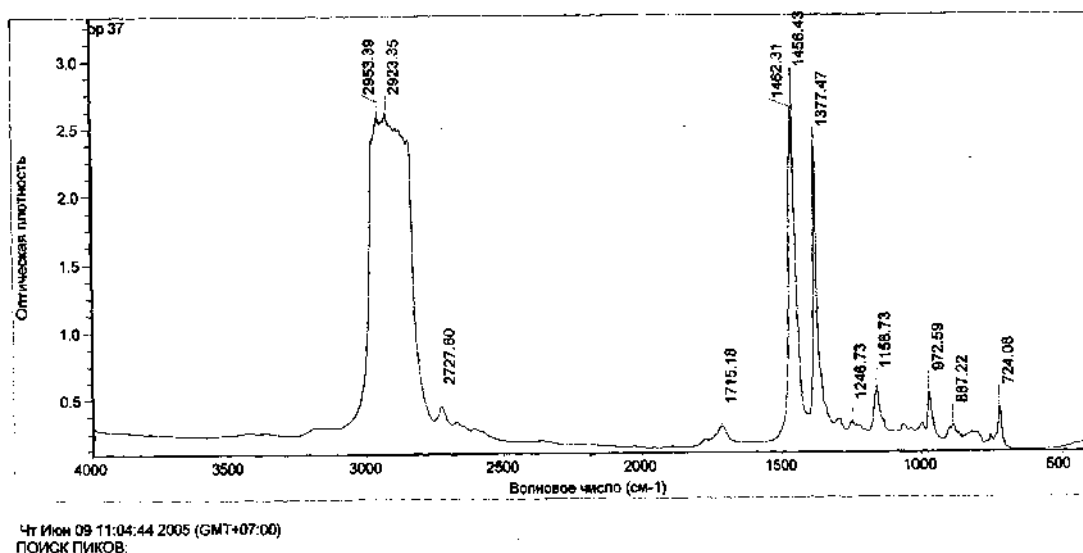


Рис. 4.2- ИК-спектр этерификации продуктов окисления «Воска»
(низкомолекулярного полиэтилена)

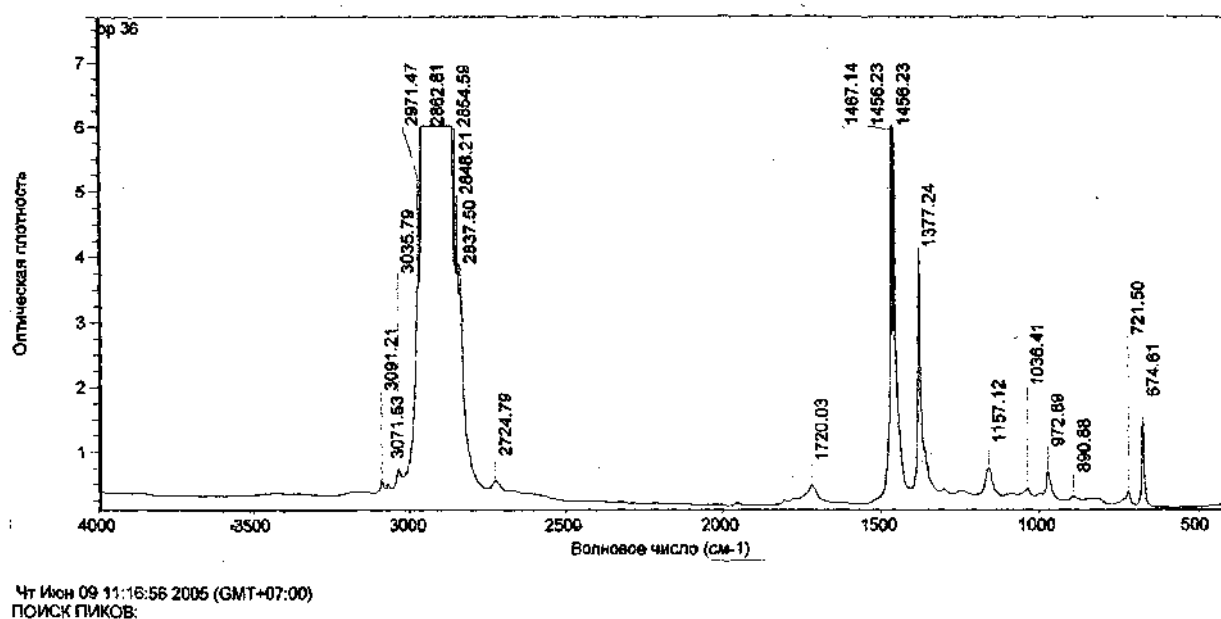


Рис. 4.3 - ИК-спектр этерификации продуктов окисления «Атактики»
(низкомолекулярного полипропилена)

Одним из наиболее экономичных и перспективных способов улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив и расширения ресурсов его зимних сортов является применение высокоэффективных депрессорных присадок. В настоящее время дизельные топлива, содержащие депрессорные присадки, выпускаются в промышленных масштабах на ряде НПЗ России. Производство зимних дизельных топлив базируется на использовании депрессорных присадок импортного производства, в основном, керофлюкс фирмы БАСФ и додифлоу фирмы «Хехст». Это

обусловлено тем, что предлагаемые депрессорные присадки отечественного производства эффективно работают в интервале концентраций, в 2-2,5 раза превышающем концентрацию импортных присадок при стоимости, равной, а то и большей стоимости импортных присадок [221].

В работе [223] показано, что путем повышения четкости ректификация дизельных фракций есть возможность получения сырья для производства индивидуальных жидких парафинов, а отбираемые при этом промежуточные фракции использовать как компоненты низкозастывающих дизельных топлив без дополнительной депарафинизации.

Среди депрессорных присадок к летним дизельным топливам большую долю составляют сополимеры этилена, эффективно понижающие температуру застывания и предельную температуру фильтруемости. В РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина разработана композиция присадки ДАКС-Д с диспергирующей добавкой Б-5 (9:1 масс.), существенно улучшающая низкотемпературные характеристики летних дизтоплив [224]. В Тюменском государственном нефтегазовом Университете путем модификации поликонденсационных депрессорных присадок ТюмИИ77 получена высокая эффективность в дизельных топливах [196]. В качестве депрессорной присадки к дизельному топливу использовали сополимеры этиленметилметакрилата и этиленбутилметакрилата в композиции с сополимером этиленвинилацетата [220].

Синтезированные высокомолекулярные композиционные соединения имеют в своем составе сложноэфирные группы [192, 193], их можно рассматривать подобно как сополимеры этилена с этилацетатом при этерификации с этиловым спиртом продуктов окисления твердого парафина и «Воска» (низкомолекулярный полиэтилен) и как сополимеры пропилена с этилацетатом в случае «Атактики» (низкомолекулярный полипропилен). Многие депрессорные присадки, понижающие температуру застывания дизтоплива, имеют в своем составе сложноэфирные группы [196, 199, 217, 220, 221, 223], поэтому можно предполагать, что синтезированные эти соединения могут проявить депрессорные свойства на температуру застывания нефтепродуктов.

Депрессорные свойства синтезированных соединений было испытано [192, 193] в лабораторных условиях на дизельном топливе ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», который выпускает три сорта дизельных топлив:

1. ДЗп-0,2 по ТУ 38.101889-00
2. ЛД-0,2 по ТУ 38.001355-99
3. Л-0,2-62 высший сорт по ГОСТ 305-82

Для испытания выбрано летнее дизельное топливо ЛД-0,2, выпускаемое ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Синтезированные продукты зашифрованы следующим образом:

1. Этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления твердого промышленного парафина – «П».

2. Этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления низкомолекулярного полиэтилена – Воск.

3. Этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления низкомолекулярного полипропилена – «Атактика».

Лабораторные испытания депрессорных свойств проводили по методике [225-226]. Результаты испытаний представлены в таблице 4.1.

Как видно из таблицы, разработанные новые композиционные соединения твердых парафинов дают положительный эффект на температуру застывания летнего дизтоплива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ», при содержании их в дизтопливе от 0,1-0,5%. Среди них более эффективные депрессорные свойства показывает депрессатор «Атактика». Это можно объяснить предположением, что «Атактика» - низкомолекулярный полипропилен, содержащий сложноэфирные ацетатные группы, имеющий большой молекулярный вес и хорошо растворяющееся в дизтопливе из-за разветвленной структуры [219] действует, как сополимер пропилена с винилацетатом, с другой стороны, также можно предположить из-за малого содержания сложноэфирных групп в «Атактике» температура застывания дизтоплива не очень низкая. Несмотря на это, результаты исследований показывают, что можно рекомендовать «Атактику», как депрессатор, понижающий температуру застывания летнего дизтоплива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ», который намного улучшает качества летнего дизтоплива ЛД-0,2 (ТУ 38.001355-99).

Таблица 4.1 - Результаты испытаний депрессорных свойств синтезированных соединений на температуру застывания летнего дизельного топлива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ»

№№	Название депрессорных присадок	Содержание присадки в дизтопливе, % масс.	Температура, °С		
			помутнения	начала кристаллизации	застывания
1	Без присадок	0	+8	+4	-1,5
2	Атактика	0,01	+7	+3	-2
	-«-	0,1	+5	+3	-4
	-«-	0,2	+5	+1,5	-4
	-«-	0,5	+5	+2	-4
3	Воск	0,01	+7	+3	-2
	-«-	0,1	+8	+4	-2
	-«-	0,5	+5	+1,5	-4
4	П	0,01	+8	+4	-1
	-«-	0,1	+7	+3	-2
	-«-	0,5	+5	+1,5	-4

Создания таких депрессорных присадок не требует дорогое сырье, так как атактический полипропилен является отходом производства полипропилена, первичные спирт, такие как этиловый спирт, очень доступны, кроме того, технология получения депрессора очень проста: во-первых, реакция окисления проводится в присутствии доступных марганцевых катализаторов; во-вторых, реакция этерификации также не требует дорогих катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время описаны сотни соединений, обладающих в той или иной мере депрессорным действием: природные высокомолекулярные смолистые соединения, содержащиеся в нефтях; некоторые углеводороды, состоящие из ароматических колец и алкильных цепей различной длины; гетероорганические продукты — полимеры и сополимеры. Особенно широкое распространение получили соединения полимерного типа, среди которых и найдены наиболее эффективные депрессоры. Одно из первых мест занимают сополимеры этилена с винилацетатом, которые производятся под различными торговыми названиями: Парадин-20, Парадин-25, Парадин-70; А-110Х, 504Х, 804Х и т.д. Существуют также неполимерные вещества, применяемые как депрессоры. К ним относятся, во-первых, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов. Во-вторых, это азотсодержащие соединения: алкиламины, алкиламины, алкиламины, алкилизомочевина, алкилцианидины. При всем многообразии структур присадок к нефтепродуктам можно выделить три общих признака: 1) Все присадки обладают большой молекулярной массой, которая в несколько раз превосходит молекулярную массу наиболее тяжелых н-парафинов, содержащихся в топливах. 2) Макромолекулы депрессорных присадок представляют собой сочетание полиметиленовой цепи с полярными группами. 3) Все вещества, даже неполимерного типа, полидисперсны как по молекулярной массе, так и по составу, т.е. присадки не являются индивидуальными веществами.

Авторами изучено влияние температуры и количества катализатора на выход и качество эфирокислот при окислении н-гексадекана в присутствии гетерогенного катализатора на основе окиси марганца, нанесенного на окись алюминия. Проведена реакция окисления промышленных твердых парафинов (твердый парафин, «Воск» - низкомолекулярный отход производства полиэтилена, «Атактика» - низкомолекулярный отход производства полипропилена в растворе смеси нонана и гептана в присутствии 0,5% вес. катализатора MnO_2 , воздухом со скоростью 90 л/час на 1 г сырья в течение 6 часов. Реакция этерификации продуктов окисления твердых парафинов (парафин, «Воск», «Атактика») проведена с этиловым

спиртом в среде смеси нонана и бензола в присутствии катализатора КУ-2 при 110-115 °С до прекращения выделения воды. В результате лабораторных испытаний установлено, что этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления твердых парафинов (парафин, «Воск», «Атактика») проявляют депрессорные свойства на температуру застывания летнего дизельного топлива ЛД-0,2, выпускаемого Атырауским нефтеперерабатывающим заводом по ТУ 38.001355-99. Предложено рекомендовать разработанное композиционное вещество в качестве депрессорной присадки под названием «Атактика», этерифицированного этиловым спиртом продуктов окисления низкомолекулярного отхода производства полипропилена, который при его содержании 0,1% вес понижает температуру застывания летнего дизтоплива ЛД-0,2 до -4 °С и улучшает его качества. Результаты проведенных исследований показывают, что следует продолжить исследования по разработке депрессорных присадок к нефтепродуктам на основе эфирокислотных и сложноэфирных продуктов окисления парафиновых углеводородов в двух направлениях: во-первых, нужно совершенствовать полученные эфирокислоты и их сложноэфирные производные из высокомолекулярных парафиновых углеводородов (твердых парафинов и из олигомеров олефиновых полимеров); во-вторых, этерификацию эфирокислотных фракций нужно вести с высшими спиртами, т.е. с более длинными углеродными цепями.

Литература

1. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. - М.: Химия, 1977. - С. 221.
2. Шапкина Л.Н., Метленкова С.А. Химическая модификация низкомолекулярного этилена для получения депрессорной присадки к печному топливу / Сб. науч. трудов. ВНИИНП. — М.: ВНИИНП, 1990.— Вып. 61. - С. 73-77.
3. Чесновицкий К.Г. и др. // ХТТМ.- 1993.- № 1. - С. 7-8.
4. Башкатова С.Т. и др. // ХТТМ. - 1992. № 9. - С. 4-6.
5. Заявка 59-115389 Японии, 1984.
6. Заявка 62-45692 Японии, 1987.
7. Заявка 59-149987 Японии, 1984.
8. Eur. Pat. Appl. 479953,1992; С.А. - 1992. - V. 117.- 194989g.
9. Eur. Pat. Appl. 448166,1991: С.А. - 1992. — V. 116.- 8711s.
- 10.Самойлов С. П., Монастырский В Н. // ХТТМ. - 1973. - № 2. - С. 60-62.
- 11.Пат. 5102427 США, 1992; С.А. - 1992. - V. 117.- 30305e.
- 12.Заявка 51-157106 Японии, 1976.
- 13.Лошков Б.В., Кукушкин А.А., Плахова Р.М. // ХТТМ. - 1972. - № 11. - С. 48-53.
- 14.Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. — М.: Химия. — 298 с.
- 15.Пат. 5284494 США, 1994; С.А. — 1994. - V. 120, № 14. — 168565h.
- 16.Пат. 269692 ЧССР, 1991: С.А. — 1992. - V. 116.- 109919w.
- 17.Тертерян Р.А., Башкатова С.Т. Депрессорные присадки. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987.— С. 66. - (Тем. обзор).
- 18.Башкатова С.Т. Влияние растворителей на процесс получения и низкотемпературные свойства депрессорных присадок типа ПДП / Тез. докл. Всесоюзн. научн.-техн. конф. — Днепропетровск: 1990. - С. 12.
- 19.Краснянская Г. Г. и др. // ХТТМ. - 1981.— № 9. - С. 38-39.
- 20.Тертерян Р.А. и др. Совершенствование технологического производства присадок / Материалы симпоз. стран-членов СЭВ. - Киев: Наукова Думка. 1976. - С. 188-194.
- 21.Башкатова С.Т. и др. // Нефтехимия. 1988. - Т. 28, № 6. — С. 838-843.
- 22.Иванов В.И. и др. // Сб. науч. трудов ВНИИНП. - М.: ВНИИНП, 1982. - Вып. 41. - С. 91-100.
- 23.Этлин Б.А. Применение жидких топлив при низких температурах. - М.: Химия, 1980. - С. 207.
- 24.Tims J.M., Mordock L. J. // XI World Petrol. Congr. Proced. London: Esso Res. Center. — 1984. P. 130.
- 25.Denis J. // XII World Petrol. Congr. Proced. London: Esso Res. Center. - 1987. - P. 319-332.
- 26.Гусев А.А. и др. Химмотология. - М.: Химия, 1986. - С. 140-144.
- 27.Holder G.A., Winker J. // J. Macromol. Sci. - 1970. A4. - № 5. - P. 1049-

- 1055.
28. Новые проблемы физической органической химии / Под ред. И.П. Белецкой. - М.: Мир, 1969. — С. 372.
29. Башкатова С.Т. Присадки к дизельным топливам. - М.: Химия, 1994.- С. 140-157.
30. Захарова Э.Л., Октябрьский Ф. В., Дейнеко П.С. // ХТТМ. - 1992. - № 9. - С. 33-36.
31. Агиев С.Г., Халин А.Н. // ХТТМ, - 1997, № 6, с. 29-31.
32. Кажабеков С, Мырзакожа Д. // Нефть и газ – 2001, № 2, с. 91-96.
33. Эмануэль Н.М., Заиков Г. Е. Майзус З.К. Роль среды в радикально цепных реакциях окисления органических соединений. Изд-во «Наука», М., 1973, 12.
34. Бах А.Н., ЖРФХО, 1897, 29, 273.
35. Engler, Wild, Ber, 1897, 30, 1969.
36. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Гостоптехиздат, М., 1934.
37. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1958, 13.
38. Тютюнников Б.Н., Перченко А.А. Маслобойно-жировая промышленность, 1956, №7, 20.
39. Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М., Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1957, № 3, 274.
40. Березин И.В., Вагнер Г., Эмануэль Н.М., ЖПХ, 1959, т. 32, 173.
41. Блюмберг Э.А., Воронков В.Г., Эмануэль Н.М. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1959, № 1, 25.
42. Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Успехи химии, 1960, 29, 1409.
43. Маньковская Н.К., Москвина Г.И., Кудряшева В.Б., Сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе». Изв. АН СССР, 1969, 268.
44. Scherwood «Новости промышленности органического синтеза». Сб. материалов по зарубежной печати, 1960, № 5, 34.
45. Иванов К.И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. Гостоптехиздат, М.-Л., 1949.
46. Кнорре Д.Г., Майзус З.К., Обухова Л.К., Эмануэль Н.М. Успехи химии, 1957, № 26, 416.
47. Кнорре Д.Г., Майзус З.К., Эмануэль Н.М. ЖФХ, №. 29, 710.
48. Эмануэль Н.М. В сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе». Изд-во АН СССР, М., 1959.
49. Кнорре Д.Г., Майзус З.К., Эмануэль Н.М. ДАН СССР, 1958, 123, 12.
50. Майзус З.К., Скибида И.П., Эмануэль Н.М. ДАН СССР, 1960, 131; 123.
51. Harris E., Prog. Roy. Soc., 173A, 139, 126.
52. Майзус З.К. В сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе». Изд-во АН СССР, 1959, 44.
53. Langenbek W., Pritzkow W., Chem. Technic., 1950, 2, 11.
54. Вартанян А.С., Майзус З.К., Эмануэль Н.М. ЖФХ, 1959, 30, 856.
55. Зейналов Б.К. Окисление парафинистого дистиллята и пути

- практического использования продуктов окисления. Баку, 1964, 8-50.
56. Rieche A.L. *Angew Chem.*, 1937, 50, 520; 1938, 707.
57. Wiland H., *Ann.*, 1932, 495, 284.
58. Langenbek W., Pritzkow W., *Chem. Technic.*, 1952, 4, 391.
59. Маньковская Н. К. Синтетические жирные кислоты, получение, свойства применения. М., «Химия», 1965, 14-35.
60. Иванов К.И. В сб. «Проблемы окисления углеводородов». Изд-во АН СССР, М., 1954, III.
61. Цысковский В.К. Синтез жирных кислот и спиртов окислением жидких парафинов. Госхимиздат, Л., 1960, 57.
62. Бродский А.И., Франчук В.И. и др. ДАН СССР, 1958, 123, 117.
63. Крюков Ю. Б., Смирнова Р.М., Селезнев В.А., Камзолкин В.В., Башкиров А.Н. "Нефтехимия", 1968, Ю 5, 238.
64. Тютюнников Б.Н., Базелей Н.В. "Вестник Харьковского политехнического института. 1966, № 6 (54) 49-51.
65. Иванов К.И., Савинкова В.К., Ксаховская В.П. ДАН СССР, 1950, 72, 903.
66. Leibnitz E., *J. Prakt. Chem.*, 1958, 6, 1955.
67. Leibnitz E., *Hager., J. Prakt. Chem.*, 1955, 5-6.
68. Маньковская Н.К., Барсечян И.В., Солодкова Н.И. Маслобойно-жировая промышленность, 1959, № 4, 13,
69. Paguot C., de Joursoc F, *Bulb. Soc. Chem. Fr.*, 1950, 1972.
70. Зейналов Б.К., Лейках В.С. В сб. "Окисление углеводородов в жидкой фазе". Изд-во АН СССР, М., 1959, 170.
71. Hinshelwood C., *Disc. Farad. Soc.*, 1951, 10, 226.
72. Маньковская Е.К., Москвина Г.И. Маслобойно-жировая пр-сть, 1957, № 1, 24.
73. Обухова Л.К., Болдин А.А., Эмануэль Н.М. "Нефтехимия", 1961, № 1, 70.
74. Березин И.В., Березина Л.Г., Носова Т.А. В сб. "Окисление углеводородов в жидкой фазе". Изд-во АН СССР, М., 1959, 107.
75. Березин И.В., Рагимова А.М. Докл. АН Азерб.ССР, 1959, № 3; ЖФХ, 1961, № 4, 35; 1962, 581.
76. Березин И.В. Автореферат канд. дисс. МГУ, 1953.
77. Березин И.В., Рагимова А.М., Эмануэль Н.М. Изв. АН СССР, отд. хим. наук. 1959, № 10, 1733.
78. Азингер Ф. Парафиновые углеводороды. Перев. с нем. Гостоптехиздат, М., 1959, 432-477, 580-588.
79. Robertson A., Waters W., *J. Chem. Soc.*, 1948, 1578.
80. Brown N., Anderson A.W., Schweitzer J.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77; 1960, 85.
81. Ладыжникова А.К., Сударикова Г.И. Маслобойно-жировая пр-сть, 1959, № 7, 39.
82. Ильина А.И., Недавняя В.Г. Маслобойно-жировая пром-сть, 1966, № 8,

- 20.
- 83.Ильина А.И., Масложировая пром-сть. 1964, № 3, 22.
- 84.Сломинский Л.И. Маслобойно-жировая пром-сть, 1962, № 1, 22.
- 85.Тютюнников Б.Н., Постольный А.Н. Маслобойно-жировая пром-сть. 1958, № 4, 22.
- 86.Постольный А.Н. Маслобойно-жировая пром-сть, 1957, № 8, 30.
- 87.Сломинский Л.И., Михайленко Г.И. Сб. статей Украинского института маслобойной промышленности, 1960, вып. 3, 88.
- 88.Патент ФРГ. 880289, 22.06.53. РН, 1955, № 5, 13945.
- 89.Канад. патент, 517101, 4.01.55, РЖХим, 1956, те 22, 72792П.
- 90.Миджоян АЛ., Миджоян С.Л., Гаспарян О.Е., ДАН Арм. ССРД 1956, 22, № 1, 23-28.
- 91.Veibel St, Pedersen Chr., Acta Chem. Scand., 1955, 9, № 10, 1674-1684.
- 92.Пат. ФРГ, 881646, 2.07.53, РЖХ, 1957, № 3, 9472П.
- 93.W. Huber, Frederick., E.S. Lutton, J. Amer. Chem Soc., 1957, 79, № 14, 3919-3920.
- 94.Фрейдлин Г.Н., Кенодарова Г.М., Чукур А.П., Фомина Н.В.ЖОХ, 1963, т. XXXIII (ХСУ) вып. 3, 934.
- 95.Фрейдлин Г.Н., Чукур А.П., Дзарохохова Л.И., ЖОХ, 1965, т. I, и 8, 1367- 1369.
- 96.Зейналов Б.К., Ахундов А.А., Казимов Б.А., Алекперова Л.Г., Азерб. хим. ж. 1970, № 3, 64.
- 97.Федьдштейн Е.О., Гасанова Р.Э. Тематический обзор АН Азерб. ССР, ИНХП, 1967, № 2,5.
- 98.Комаров Н.В., Котляревский И.Л., ЖПХ, 1959, т. XXXII, вып. 12, 2826.
- 99.William J., Babvej and W. Granum. Carpenter, J. Organ. Chem., 196429, № 5, 1252-1254.
100. Башкиров А.Н., Некрасов А.С., Кузнецов А.Н., Авт. свид. СССР, 199862, 14. IX.. 67.
101. Ясуково Тадаси Абэ, Сездо., J. Japan. Oil Chem, Soc., 1964, 13, № 6, 327-331.
102. Пат. США, кл. 260-485, № 3070625, заявл. 27.05.58, опубл. 25.12, 62, РЖХ, 1964, № 23, 23Н82П.
103. Титов А.И., Матвеева М.К., ДАН СССР, 1952, 83, 101,. Сб. статей по общей химии, 1958, 1, 246.
104. Vogt Hans, Rosenberg Wrner., Arch Pharmazic, 1954, № 9,10; 514-523.
105. Meger Robert B., Hauser Charls R., J. Organ. Chem., 1961, 26, № 9, 3183- 3186.
106. Smisman E.E., Portoghese P.S., Mode R.A., J. Organ. Chem., 1961, 26, 10, 3628-3631.
107. Пат. ФРГ, 971420, 29.01. 49, РЖХ, 1960, № 22, 89615П.
108. Пат. ФРГ, 97142I, 29.01.59, РЖХ, 1960, № 22, 896160.
109. Пат. ФРГ, 1041945, 27.05.59, РЖХ, 1961, № 10, 10Л77.

110. Австрал. пат., 162267, 21.04.55, РЖХ, 1956, № 7, 20378П; 163544, 7.07.55, РЖХ, 1956, № 12, 37199П.
111. Чехосл. пат., 85736, 15.08.56, РЖХ, 1958, № 9, 29778П.
112. Японск. пат., 6717, 26.08.57, РЖХ, 1961, № 7, 7Л157.
113. Пат. США, кд. 260-475, К 3277154; 28.09.62, РЖХ, 1968, № 3 (II), 3Н234П.
114. Японск. пат., 6259, 15.08.57, РЖХ, 1960, № 12 (II), 48873П.
115. Mizutani Kyuichi, Acanagi Etsuo, J. Chem. Soc., Japan, Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 9, 1208-1209.,
116. Пат.ФРГ, 1034614, 31.12.58, РЖХ, 1960, № 11, 43694П.
117. Пат.ФРГ, 1062691, 14.01.60, РЖХ, 1961, № 5, 5Л168.
118. Пат.ФРГ, 1056114, 29.10.59, РЖХ, 1961, № 14, 14Л143.
119. Назаров М.И., Кучеров Б.Ф., Андреев В.М., Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 7-8, 817.
120. Кучеров В.Ф., Андреев В.М., Назаров И. Н., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 6-7, 1244, 1058.
121. Назаров И.Н., Кучеров В.Ф., Андреев В.М., Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 9-10, 1091..
122. Назаров И.Н., Кучеров В.Ф., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 1-2.
123. Зейналов Б.К., Джафарива А.А., Искендерова С.А., Авт. свид. СССР, № 319217, 03.08.71.
124. Зейналов Б.К., Ахундов А.А., Казимов Б.А., Азерб. хим. ж., 1969, № 3, 61.
125. Казимов Б.А., Канд. дисс., Баку, ИНХП, 1970.
126. Зейналов Б.К., Ахундов А.А., Казимов Б.А., Тезисы докладов республиканской научно-технической конференции. Баку, 1969.
127. Зейналов Б.К., Ахундов А.А., Казимов Б.А., В сб. «Теория и практика окисления органических соединений в жидкой фазе». Москва, «Наука», 1972.
128. Швейц. Пат., кл. 120, II, № 371106, 30.09.63; РЖХим, 1964, № 12, 12Н46П.
129. Пат США, кл. 2609-485, № 3045042, 17.07.62; РЖХ, 1964, № 14, 14П286П.
130. Зейналов Б.К., Насиров А.Б., Гаджиев Т.Б., Авт. свид. СССР, № 1244542/23-4, 29.05.68.
131. Зейналов Б.К., Курбанов С.К., Ахундов А.А., Казимов Б.А. Азерб. Нефтяное хозяйство, 1970, № 11, 36.
132. Надиров Н.К., Гафарова Н.А., Шестоперова В.Н., Лыкова Л.Ф. Авт. свид. СССР, № 621369 БИ № 32, 22.07.78.
133. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. Изд-во «Химия», М., 1965, с. 403.
134. Атаназевич Е.И., Христофоров К.П., Кутякова, Г.Н. Комплексное использование жидкого парафина. В кн. Нефтепереработка и нефтехимия. Тр. КуйбышевНИИНП. Вып. 32. 1965. 239-250.

135. Жердева Л.Т., Сорокина Е.Н., Слабковская О.А. Состав твердых парафинов из сернистых нефтей. "Химия и технология топлив и масел" 1965, № 3, 26-29.
136. Зейналов Б.К. Использование мягкого парафина и продуктов его окисления в народном хозяйстве. 3-в Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям, поверхностно активным веществам и моющим средствам (Тезисы и краткие сообщения). Шебекино, 1965, 21-23.
137. Зейналов Б.К., Игонин П.Г., Ахундов А.А. и др. Окисление мягкого парафина с целью получения синтетических жирных кислот для мыловаренной промышленности. 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям, поверхностно активным веществам и моющим средствам (Тезисы и краткие сообщения). Шебекино, 1965, 18-21.
138. Игонин П.Г., Свиткин В.В., Пащенко М.А., Слепцов Е.С. Оптимальный фракционный состав парафинов, используемых для получения жирных кислот. 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям, поверхностно-активным веществам и моющим средствам (Тезисы и краткие сообщения), Шебекино, 1965, 11-15.
139. Маньковская Н.К. Синтетические жирные кислоты (получение, свойства, применение) . М., "Химия" 1965.
140. Химико-технические проблемы очистки парафина олеумом. Обз. зарубежной литературы. Сер. «Нефтепереработка», 1965, вып. 5, 28-35.
141. Юрьева Л.М., Болотин И.М., Будник Ю.М., Москвина Г.И., Игонин П.Г., Дроздов А.С., Андреева Р.М., Свиткин В.В. Окисление опытной партии парафина облегченного фракционного состава в промышленных условиях. 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям, поверхностно активным веществам и моющим средствам (Тезисы и краткие сообщения). Шебекино, 1965, 15-18.
142. Галич П.Н., Гутыря В.С., Яценко А.З. и др. К вопросу о взаимодействии *n*-арканов с карбамидом. Нефтехимия (парафиновые углеводороды нефти, их выделение и переработка). Киев, "Наукова думка", 1964, 68-81.
143. Калинин Р.А. Использование молекулярных сит в процессах очистки нефтяных продуктов. Реф : Экс.-инф. ВИНТИ. Сер. Химия и переработка нефти и газа 1964, № 1, 3-11.
144. Schiedel R. Химико-технологические проблемы очистки парафинов олеумом. "Chem Technik, 1964; 16, # 1, 37-40.
145. Игонин П.Г., Свитин В.В. Парафин сернистых восточных нефтей - сырье для получения мыловаренных кислот. Тр. Грозненского нефтяного НИИ, 1963, вып. 12, 189-195.

146. Атаназевич Е.И., Барынетова К.М., Кононюк Б.Н. Влияние фракционного состава парафина на процесс его окисления и качество синтетических жирных кислот. В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия. (Тр. КуйбышевНИИ НП, 1962, вып. 16, 102-111).
147. Завидов В.И., Игонин П.Г. Исследование восточного парафина как сырья для производства жирных кислот. "Маслобойно-жировая промышленность, 1960, № 8, 16 - 18.
148. Игонин П.Г., Десятова И.Д. Парафин деструктивной перегонки гача -сырье для производства СЖК. "Химия и технология топлив и масел", 1960, № 9, 26-31.
149. Исследование грозненских жидких углеводородов с целью выяснения возможности получения жирных кислот и спиртов.(Отч. № 109, НТБ, ВНИИСИНЖ). Шебекинский комбинат СЖК и ЖС, Шебекино, 1960.
150. Маньковская Н.К., Барсегян И.В., Солодова Н.И. Использование в качестве сырья для получения СЖК парафинов, выделенных из продуктов переработки низкопарафинистых нефтей. Т.; НИИСЖИМС, М., Пищепромиздат, 1960, вып.1, 8-12.
151. Иванов К.И. О последовательности автоокислительных превращений нормальных алканов. ДАН СССР, 1965, т. 160, № 1, 115-118.
152. Цысковский В.К., Фрейдин Б.Г., Москович Ю.Л. О механизме образования бифункциональных кислот в процессе получения синтетических жирных кислот окислением парафина. 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям, поверхностно-активным веществам и моющим средствам (Тезисы и краткие сообщения). Шебекино, 1965.
153. Эмануэль Н.М., Обухова Л.К. Кинетические закономерности окисления технического парафина в открытой системе (непрерывный режим). 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям, поверхностно-активным веществам и моющим средствам (Тезисы и краткие сообщения). Шебекино, 1965, 36-42.
154. Денисов Е.Т. Математические модели сложных цепных реакций окисления. Изв. АН СССР. Отд. химич. н. 1963, № 6, 980-991.
155. Фрейдин Б.Г, О механизме образования эфиров при окислении парафиновых углеводородов. Журнал прикладной химии, 1963, т. 36, вып.. 5, 1101-1105.
156. Цысковский В.К., Фрейдин Б.Г. Катализированное окисление *n*-тетрадекана в жидкой фазе. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, Изд. АН Каз, ССР, 1963, 438-444.
157. Скибида. И.П., Майзус З.К., Эмануэль Н.М. Изучение кинетических закономерностей сложных цепных процессов в открытых системах как метод определения скоростей образования и

- расходования промежуточных, продуктов ДАН СССР, 1962 т. 144, № 1, 170-172.
158. Майзус З.И., Скибида И.П., Эмануэль Н.М., Яковлева В.Н. О цепных и молекулярных реакциях промежуточных веществ при окислении *n*-декана. "Кинетика и катализ", 1960, т. I, вып. I, 55-62.
159. Березин И.З., Березкина П.Г., Носова Т.А. Изучение промежуточных реакций жирных кислот и эфиров при жидкофазном окислении парафина с применением метода меченых атомов. В кн.: Окисление углеводородов в жидкой фазе.. Сб. стат. М., Изд. АН СССР, 1959, 101-112.
160. Чертков Я.Б. О роли катализирующих добавок в процессах получения жирных кислот и, спиртов прямым окислением парафиновых углеводородов. Журнал прикладной химии, 1959, № 2, 362-369.
161. Ильина А.И., Бесицкая С.Г., Недавняя В.Г. Окисление высших жирных спиртов выделяемых из вторых неомыляемых. 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим, жирозаменителям; поверхностно активным веществам и моющим средствам (Тезисы и краткие сообщения), Шебекино, 1965, 55-58.
162. Кипмар О.С., Бодан А.Н., Склад В.Т. Некоторые условия синтеза нафтеновых кислот путем окисления концентрата нафтеновых углеводородов. 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям, поверхностно активным веществам и моющим средствам". (Тезисы и краткие сообщения). Шебекино, 1965, 80-85.
163. Веселов В.В., Сипеева З.В. Влияние диффузионных осложнений на направление реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. "Химия и технология топлив и масел", 1964, № 3, 22-26.
164. Перченко А.А., Котельников Б.П. Марченко М.А. . Окисление смеси твердого и жидкого нефтяных парафинов до кислот. "Химия и технология топлив и масел", 1964, № 2, 22-27.
165. Перченко А. А., Перель. Я.И. Способ окисления парафина. Авт. свид. № 159507, кл. С 11 12₀, 11, 1962.. Бюлл. изобретений и товарных знаков 1964, № I, 12..
166. Зейналов В.К., Ахундов А.А., Кязимов Б.А. К вопросу увеличения выхода товарной фракции жирных кислот C₇ –C₉, получаемой окислением парафинов. Азербайдж. химический журнал, 1963, № 6, 17-21.
167. Игонин П.Г., Свиткин В.В., Митрофанов М.Г. и др. Влияние способа окисления жидкого парафина на выход и качество получаемых жирных кислот. "Маслобойно-жировая промышленность", 1962, № II, 2 20-23.
168. Ильина А. И. К вопросу об изменении состава жирных кислот в процессе окисления парафина Тр., НИИСЖИМС, М., Пищепромиздат, 1962, вып. 3, 71-75.

169. Веселов В.В., Ильина А.И. Некоторые вопросы моделирования процесса жидкофазного окисления парафиновых углеводородов. Тр. НИИСЖИМС М., Пищепромиздат, 1961, вып. 11, 13-19.
170. Зейналов Б.К., Ашимов М.Л., Султанова Л.Ш. Исследование процесса окисления углеводородов, выделенных из гушханинской нефти Карадагского района, и использование продуктов окисления в практике. Азербайджанский химический журнал, 1961, № 4 (16), 45-51.
171. Несмелов В. В., Маминов О.В., Терпиловский Н. Н. Изменение некоторых физических свойств парафина в процессе окисления в пенном состоянии. Изв. высших учебных заведений; Сер. химия и химическая технология, 1961, т. 4, № 3, 283-286.
172. Султанова А.Ш., Зейналов Б.К., Ашимов М.А. Исследование процесса окисления парафиновых углеводородов, выделенных из гушханевской нефти Карадагского района и использование продуктов окисления в практике (Сообщение 2). Азербайд. химический журнал, 1961, № 5, (17), 31-36.
173. Конопляник М.М., Мицкевич Н.И. Декарбоксилирование и декарбонилирование при автоокислении жидких парафиновых углеводородов 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям, поверхностно активным веществам и моющим средства (Тезисы и краткие сообщения), Шебекино, 1965, 47-50.
174. Маньковская Н.К., Краснова СМ., Максимилиан А.П. и др. Получение стабильного растворимого катализатора для непрерывного процесса окисления парафина. "Нефтепереработка и нефтехимия», 1965, № 5, 40-42.
175. Русинов И.Е., Бабаев В.И., Кудряшов А.И. Промышленные способы получения и регенерации катализаторов окисления парафина до жирных кислот из сернокислого марганца. 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям, поверхностно-активным веществам и моющим средствам (Тезисы и краткие сообщения), Шебекино, 1965, 27-31.
176. Тютюнников Б.Н., Перченко А.А.. Об ускорении окисления парафина добавкой *Mn-K*-солей жирных кислот, «Химия и технология топлив масел", 1965, № 5, 27-29.
177. Узункоян П.Н., Перченко А. А., Иевлев В.К. и др. Окисление парафина и Новокуйбышевском НПЗ в присутствии гомогенного катализатора. 3-е Всесоюзное совещание по синтетическим жирозаменителям поверхностно активным веществам и моющим средствам (Тезисы и краткие сообщения). Шебекино, 1965, 23-27.
178. Гольдберг В.М., Обухова Л.К. Синергетическое влияние стеарата калия на ингибирующие свойства марганцевого катализаторе окисления углеводородов. «Нефтехимия», 1964, т.4, № 2,. 294-297.

179. Бабаев В.И., Русинов И.Е., Кудряшов А.И. Получение катализатора для окисления парафина. Сообщение 11. «Маслобойно-жировая промышленность», 1963, № 11, 37-40.
180. Перченко А.А., Перель Я. И. Марченко М.А. и др. Окисление парафина с применением в качестве катализатора Mn-K мыл синтетических жирных кислот. "Маслобойно-жировая промышленность", 1963, № 6, 17-21.
181. Русинов И.Е., Бабаев В.И., Кудряшов А.И. Получение катализатора окисления парафина до жирных кислот из неорганических солей марганца. Сообщение 1. "Маслобойно-жировая промышленность", 1963, № 6, 32-35.
182. Русинов И.Е., Бабаев В.И., Кудряшов А. И. и др. Получение марганцевого катализатора. Вест. техн. экономич. информ., 1963, № 9, 19-21.
183. Перченко А.А., Марченко М.А., Шахрова Н.П. Еще к вопросу синтеза катализаторов окисления парафина. "Маслобойно-жировая промышленность", 1962. № 7, 25-27.
184. Разработка методов приготовления марганцевых катализаторов на базе доступного и дешевого сырья и методов регенерации марганцевого катализатора процесса окисления парафина до жирных кислот. (Отч. № 408, НТБ ВНИИСИНЖ).ВНИИСИНЖ, Шебекино, 1962.
185. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. – М., «Химия», 1965, 517с.
186. Куковицкий М.М. Промышленное получение синтетических масел на основе сложных эфиров. – Нефтепереработка и нефтехимия, 1965, № 9. – с. 14-19.
187. Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Успехи химии. – 1960, 29, 1409.
188. Сериков Т.П., Куанышев Б.И., Гиладжов Е.Г., Абилхаиров А.И. Окисление n-парафина на гетерогенном катализаторе// Материалы международного семинара-совещания (Атырау, 19-22 февраля 2003г.) «Инновационная технология развития нефтяной и газовой промышленности» – Атырау, 2003. – с. 42—43.
189. Сагинаев А.Т., Кокымбаева Г.Ж. Окисление парафиновых углеводородов нефти с целью получения кислородсодержащих продуктов //Материалы Международной научной конференции молодых ученых, магистрантов, студентов «XIII Сатпаевские чтения», Павлодар, 2013, с. 84-87.
190. Гиладжов Е.Г., Сагинаев А.Т., Сериков Т.П. Окисление парафиновых углеводородов нефти// Материалы Международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии», Алматы, 2013, с. 200-203.
191. Гиладжов Е.Г., Сагинаев А.Т., Сериков Т.П. Окисление жидких парафинов керосино-газойлевой фракции нефти месторождения Аксаз//

- Тезисы докл. Международной школы-семинара «Инновационные технологии и исследования, направленные на развитие зеленой энергетики и глубокую переработку продукции», Усть-Каменогорск, 2013, с.69.
192. Гиладжов Е.Г., Сагинаев А.Т. Сложные эфиры парафиновых углеводов как потенциальные депрессаторы дизельного топлива Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013», Уфа, 2013, с.89-90.
193. Гиладжов Е.Г., Сагинаев А.Т., Муфтахова Д.А., Кокымбаева Г.Ж. Кислородсодержащие производные парафинов в качестве депрессорных присадок к дизельному топливу //Сборник тезисов 68-ой международной молод-ежной конференций «Нефть и газ - 2014» (г.Москва 14-16 апрель 2014г.) с.58
194. Кулиев А.М. Химия и технологии присадок к маслам и топливам. – Л., Химия, 1985, с. 296-297.
195. Агаев С.Г., Гуров Ю.П., Землянский Е.О. Фазовые переходы и структурообразование в модельных системах твердых углеводов и депрессорных присадок. – Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, № 9, с. 37-43.
196. С.А. Агаев, А.М. Глазунов. Сложноэфирные депрессорные присадки для дизельных топлив. – Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, № 10, с. 32-36.
197. Спиркин А.Г., Бельдид О.М., Ткачев И.И. Влияние химического строения присадок на противоизносные свойства газоконденсатных дизельных топлив. Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, № 12, с. 27-29.
198. Кемалов А.Ф., Ганиева Т.Ф., Абдуллин А.И. и др. Адгезионные присадки к битумам. Нефтепереработка и нефтехимия, 2004 № 5 с. 49-51.
199. Митусова Д.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. и др. Присадки к современным дизельным топливам. Нефтепереработка и нефтехимия, 2002 № 7 с. 34-38.
200. Каракин Ю.В. Чистые химические реактивы. Руководство по лабораторному приготовлению неорганических препаратов. – Москва – Ленинград, ГОСНТИ, 1947, с. 324.
201. Черножуков Н.И. технология переработки нефти и газа. Часть 3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. – М.: Химия, 1978г. – 424с.
202. Леонидов А.Н., Есепко Е.А., Болдинов В.А. Получение твердых парафинов из дистиллятов гидрокрекинга //Нефтепереработка и нефтехими. 1999, № 1, с. 26-30.
203. Полипропилен. Изд. «Химия», Л., 1967, -316с. Под редакцией В.И. Пилиповского и И.К. Ярцева.

204. Миндлин С.С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. – Л., Химия, 1973, - 352с.
205. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен.- М., Химия, 1974, 272с.
206. Голосов А.П., Динцес А.И. Технология производства полиэтилена и полипропилена – М.: Химия, 1978. –216с.
207. Архипова З.В. и др. Полиэтилен низкого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза – Л.: Химия, 1980. – 240с.
208. Андреас Ф., Греббе К. Химия и технология пропилена. Л., «Химия», 1973. – 368с.
209. Дж. Оудиан. Основы химии полимеров. Перевод с английского. Под редакцией В.В. Коршака – М., «Мир», 1974.- 614сс.
210. Дехант И. И др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Перевод с немецкого, под редакцией Э.Ф. Олейника. – М., «Химия», 1976. – 472с.
211. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1986. – 256с.
212. Киряшкин С.Г., Шляпников Ю.А. – ДАН СССР, 1975, т.200, № 6, с.23-64.
213. Carlsson D.Y., Wilaas D.M. The photoc oxidative degradation of polypropylene. Part II Photostabilization mechanisms// у. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. C. 14(2) 155-196 (1976).
214. Сильвестейн Р., Босхер Г., Маррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. Перевод с английского. – М., «Мир», 1977. – 590с.
215. Сериков Т.П., Жазыков К.Т., Уразгалиев Б.У. Образование пространственных структур при застывании высокопарафинистых нефтей //Вестник АМНГ, 2003, № 3-4, с. 96-102.
216. Жазыков К.Т., Сериков Т.П. Принципы подбора синтеза депрессорных присадок к парафинистым нефтям// АИНГ, 2003, № 3-4, с.82-85.
217. Башкатова С.Т., Голубенко Ю.С., Винокуров В.А. и др. Композиционная депрессорная присадка к дизельным топливам// ХитТ и М, 2001, № 3, с. 27.
218. Агаев С.Г., Халин А.Н. О механизме действия депрессорных присадок// Х и ТТ и М, 1997, № 6, с.29-31.
219. Фремель Т.В., Тертерян Р.А., Иванов В.И. и др. Исследование механизма действия депрессорных присадок на основе сополимеров этилена винилацетатом //Нефтехимия, 2001, № 6, с. 834-839.
220. Иванов Б.Н., Харлампиди Х.Э. Способ получения низкозастывающих дизельных топлив и сырья для жидких парафинов// ХитТиМ, 2000, № 6, с.40-43.
221. Сайфуллин Н.Р., Махов А.Ф., Салихов Р.Ф. и др. Перспективы развития производства зимних дизельных топлив в АО «Ново-

- Уфимский НПЗ» //Нефтепереработка и нефтехимия, 1996, № 7-8, с. 12-14.
222. Спиркин В.Г. Перспективы производства и применения моторных топлив в период до 2005-2010г.г.//Нефтепереработка и нефтехимия, 2000, № 3, с. 12-16.
223. Иванов В.И., Храпов В.С., Душечкин А.П. и др. Сополимеры этилена с алкилметанрилатами как депрессорные присадки к дизельному топливу// Х и ТТ и М, 1981, № 11, с. 41-45.
224. Митусова Т.Н., Хвостенко Н.Н., Лазарева В.В. Особенности применения дизельных топлив зимой //Нефтепереработки и нефтехимия, 1996, № 12, с. 17-19.
225. Нефтепродукты методы испытание. – Москва, изд-во гос. комитета стандартов, мер и измерительных приборов СССР, 1965, часть 1, 856с.
226. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов –М., Химия, 1962, 878с.

ПАТЕНТЫ

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



ҰЛТТЫҚ ПАТЕНТ ВЕДОМСТВОСЫ

№ 40201

АВТОРДЫҢ КУӘЛІГІ



ГИЛАЖОВ ЕСЕНГАЛИ ГИЛАЖОВИЧ (KZ)

және Диаров Муфтах Диарович (KZ); Нурбауов Амантай Тулепович (KZ); Сорокина Татьяна Валентиновна (KZ); Ергалиев Тлепказы Жумагазиевич (KZ); Юзбеков Ахмед Кадималиевич (RU); Муликов Рафаэль Рысбаевич (KZ)

өнертабыс авторы(лары) болып табылатындығы осымен куәландырылады.

(11)

14330

(54)

ТОПЫРАҚТЫ ЖОЛДАРДЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ҚҰРАМ

(73) Патент иеленушісі:

"Прикаспий геоэкологиясы" жауапкершілігі шектеулі серіктестігі

(21)

2003/1259.1

(22)

18.09.2003

Қазақстан Республикасы Өділет министрлігінің
Санаткерлік меншік құқығы жөніндегі комитетінің
терайымы



Н. Н. Сахипова

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІ
ЗИЯТКЕРЛІК МЕНШІК ҚҰҚЫҒЫ КОМИТЕТІ

№ 47567

АВТОРДЫҢ КУӘЛІГІ

АСТАНА

ГИЛАЖОВ ЕСЕНГАЛИ ГИЛАЖОВИЧ (KZ)

және Сериков Толеуш Пауеденович (KZ); Диаров Муфтах Диарович (KZ); Ергалиев Тлепказы Жумагазиевич (KZ); Ахметов Сайрамбек Махсutowич (KZ); Юзбеков Ахмед Кадималиевич (RU); Амиралиев Гусейн Аминович (RU); Пацегон Владимир Федорович (KZ); Сорокина Татьяна Валентиновна (KZ); Таскинбаев Малик Жаксылыкович (KZ); Каиржанов Асылбек Елегенович (KZ)

өнертабыс авторы(лары) болып табылатындығы осымен куәландырылады.

(11)

16960

(54)

ТОПЫРАҚ ЖОЛДАРДЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ҚҰРАМ (НҰСҚАЛАРЫ)

(73) Патент иеленушісі:

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Атырау мұнай және газ институты; "Каспий жағалауы геоэкологиясы" жауапкершілігі шектеулі серіктестігі; "РЕАЛ УЭЙ ЭНД КОНСТРАКШН" жауапкершілігі шектеулі серіктестігі

(21)

2004/1034.1

(22)

19.07.2004

Қазақстан Республикасы Әділет министрлігі
Зияткерлік меншік құқығы комитетінің
төрайымы



Н. Н. Сахипова

3)





(19) ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІ

ӨНЕРТАБЫСҚА

(11) № 28915

(12) ПАТЕНТ

(54) АТАУЫ: Бензинге октанарттырушы қоспа

(73) ПАТЕНТ ИЕЛЕНУШІСІ: Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "Атырау мұнай және газ институты" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны

(72) АВТОР (АВТОРЛАР): Гиладов Есенгали Гиладович; Сериков Толесуш Пауденович; Козырев Денис Вениаминович; Сулейменов Еркін Борисович; Гиладов Фараби Есенгалиевич; Муфтахова Данагул Аскаровна

(21) № Өтінім 2013/1779.1

(22) Өтінім берілген күн 25.11.2013

Патенттің күші Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында, оны күшінде ұстау үшін ақы уактылы төленген жағдайда сақталады.

Қазақстан Республикасы
Әділет министрінің орынбасары

Э. Əзімова

Өзгерістер енгізу туралы мәліметтер осы патентке қосымша түрінде жеке парақта келтіріледі

001262



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 28915
(51) C10L 1/18 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2013/1779.1

(22) 25.11.2013

(45) 15.06.2015, бюл. №6

(64) A4 (KZ) №28915, бюл. №9, 15.09.2014

(72) Гилазов Есентали Гилазович; Сераков
Толеуш Пауеденович; Козьрев Денис
Вениаминович; Сулейменов Ержан Борисович;
Гилазов Фараби Есенталиевич; Муфтахова Даянгул
Аскарвна

(73) Республиканское государственное предприятие
на праве хозяйственного ведения "Атырауский
институт нефти и газа" Министерства образования и
науки Республики Казахстан

(56) RU 2068871 C1, 10.11.1996

RU 2365617 C1, 27.08.2009

4421329 A1, 21.12.1995

US 6514299 B1, 04.02.2003

(54) ОКТАНОПОВЫШАЮЩАЯ ДОБАВКА К
БЕНЗИНУ

(57) Изобретение относится к производству
автомобильного топлива, конкретно к
октаноповышающим добавкам к бензину, и может
быть использовано для повышения детонационной
стойкости автомобильного бензина.

Технический результат, достигаемый при
использовании изобретения - расширение базы
высокооктановых топлив, создание простой по
составу, легко воспроизводимые
октаноповышающие добавки к бензину на основе
соединений, которые легко могут быть получены из
доступных продуктов химического производства.

Для этого, в качестве октаноповышающей
добавки используют циклические алкетиленовые
спирты, описываемые общей формулой,

$$\text{HO}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$$
 где, R =  или 
вводится в автомобильному бензину в
концентрации 0,5-12 мас. %.

(19) KZ (13) U (11) 28915

Изобретение относится к производству автомобильного топлива, конкретно к октаноповышающим добавкам бензина, и может быть использовано для повышения детонационной стойкости автомобильного бензина.

Получение товарных топлив обычно осуществляют путем смешивания продуктов, получаемых в процессе переработки нефти и различных добавок (антидетонаторов, оксигенатов, антиоксидантов и др.), улучшающих их эксплуатационные характеристики. Важнейшей эксплуатационной характеристикой бензина является его детонационная стойкость, характеризующая способность противостоять воспламенению при сжатии. Повышение детонационной стойкости, характеризуемой октановым числом (ОЧ), достигается введением в состав бензина антидетонационных добавок, в том числе оксигенатов. В качестве таковых могут выступать кислородсодержащие соединения и их смеси, включая простые и сложные эфиры, спирты, карбонильные соединения и продукты их взаимодействия.

До сих пор в качестве антидетонаторов наиболее широко применяются металлосодежащие присадки (добавки). В результате использование подобных добавок почти половина всех вредных выбросов в атмосферу приходится на автомобильный транспорт. Одним из решений проблемы сокращения вредных выбросов является разработка технологии получения более экологичного и высокооктанового топлива (далее - топливо) путем замены, либо ограничением вредных добавок. В качестве замены в производстве топлива предложены индивидуальные вещества или их смеси (для получения синергетического антидетонационного эффекта) с металлоорганическими соединениями. Например, ферроцен и его производные, ароматические амины, например N-метиланилин, и их смеси, оксигенаты. (А.М.Данилов. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. - М.: Химия, 1996, с.102-108).

Известен способ получения автомобильных бензинов путем смешивания прямогонного бензина, либо смешивания бензина марки А-76 с многокомпонентной добавкой, содержащей N-метиланилин, антиокислитель, ферроцен, анилин, моющую присадку «АВТОМАГ» и алифатические C_1-C_5 - спирты нормальные или разветвленные или их смеси, и или простые эфиры формулы $R-O-R^1$, где $R=C_1-C_5$ - алкил первичный или вторичный, $R^1=C_1-C_5$ - алкил нормальный или разветвленный, или их смеси (RU 2132359 опубл. 27.06.1999 г.).

Недостатком этого способа является сложность приготовления присадок, дефицитом и дороговизной составляющих компонентов и в целом, топлива при их использовании.

Известна многофункциональная добавка к бензину на основе этилового спирта, обеспечивающее повышение октанового числа. А именно: снижение температуры помутнения, уменьшение токсичности выбросов, содержащее

наряду с этиловым спиртом N-метиланилин, искусный альдегид, кротоновый альдегид, этиловый эфир, присадку «АВТОМАГ» (RU 2148077, опубл. 27.04.2000 г.).

Недостатком данного способа является присутствие азотсодержащих соединений, соответственно увеличение содержания в выхлопных газах оксидов азота и других компонентов, ухудшающих экологические показатели работы двигателя.

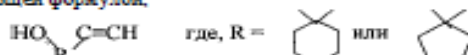
Наиболее близкой по технической сущности к предлагаемому решению является добавка к бензину на основе этилового спирта (RU 2068871, опубл. 10.11.1996 г.). В добавке содержится соразворитель в качестве стабилизатора, представляющая собой отходы гидролизного производства этилового спирта из древесного сырья, т.н. «альдегидно-эфиро-спиртовую фракцию» в количестве 8-80%. Входящие в добавку отходы представляют собой смесь алифатических спиртов C_1-C_5 , сложных эфиров, этилового спирта, муравьиного и уксусного кислот, фурфурола и других органических соединений. Введение этой добавки в бензин в количестве 2-20 мас. % позволяет повышать октановое число и получать автомобильное топливо.

Недостатком добавки является то, что она недостаточно эффективно повышает октановое число бензина. Сложные трудноконтролируемые по составу смеси, включающие широкий спектр кислородсодержащих соединений. Большинство из них способны к перекисным превращениям в процессе их автоокисления кислородом воздуха. При этом снижается химическая стабильность топлива, накапливаются карбоновые кислоты, вызывающие коррозию двигателя и емкостей для хранения топлива. Результат взаимодействия компонентов в такой сложной системе зависит не только от ее количественного и качественного состава, но и от других, не всегда поддающихся учету факторов, в частности характеристик исходного топлива, условий и технологии смешения, хранения, транспортировки и других внешних факторов.

Включение в состав добавки большого количества компонентов усложняет технологию приготовления добавки и увеличивает ее стоимость и стоимость топлива. С практической точки зрения представляет интерес поиск более простых по составу добавок, обеспечивающих улучшение октановых характеристик и не ухудшающих при этом другие потребительские качества топлива. В этой связи заслуживает внимания циклические ацетиленовые спирты, получаемые конденсацией циклических кетонов с ацетиленом.

Задачей настоящего изобретения является расширение базы высокооктановых топлив, создание простой по составу, легко воспроизводимой октаноповышающей добавки к бензину на основе соединений, которые легко могут быть получены из доступных продуктов химического производства.

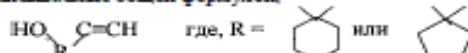
Технический результат достигается тем, что в качестве октаноповышающей добавки используются циклические ацетиленовые спирты описываемые общей формулой,



вводится в автобензин в концентрации 0,5-12 мас. %.

Указанные циклические ацетиленовые спирты получают одностадийным синтезом из доступных продуктов промышленного производства (циклогексанон, циклопентанон) по известной методике, путем конденсации циклических кетонов с ацетиленом, под влиянием порошкообразного едкого калия (И.Н.Назаров Избранные труды. - М.: издательство АН СССР, 1960 г., с.78-83).

Проведенный анализ известных технических решений показал, что предлагаемая совокупность компонентов новая, так как соединения, включающая циклические ацетиленовые спирты, описываемые общей формулой,



в качестве октаноповышающей (оксигената) добавки к бензину предлагается использовать впервые.

Циклические ацетиленовые спирты, как все известные октаноповышающие добавки (оксигенаты), в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и дополнительно в их молекуле содержится ацетиленовая группа. Таким образом, предложенные нами соединения (вещества), существенно отличаются от всех известных

оксигенатов (кислородсодержащих добавок к бензинам), используемых в настоящее время для повышения октанового числа бензина.

Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащие предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре ПЭ-7300М (Фирма изготовитель ЗАО «НПО Экросс»), применяемом для быстрого определения октанового числа бензинов при контроле технологического процесса их изготовления, для проведения исследовательских работ, при приеме бензинов потребителем. При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51313-99.

Октаноповышающая способность предлагаемых добавок первоначально выявлено на модельных системах, в качестве которых были использованы стандартная смесь гептан-изооктан=40:60, характеризующаяся ОЧ (октановое число) 60 и чистый гептан, ОЧ которого, по определению равно нулю.

Как видно из таблицы 1, добавка циклических ацетиленовых спиртов значительно повышает октановое число модельной смеси по исследовательскому методу (ОЧИ) от 8,5 до 40,1 и моторному (ОЧМ) - от 3 до 11,8.

Эффективность предложенных нами соединений, также определялась по приросту октанового числа и на бензинах прямой гонки из нефти, бензина риформинга (стабильного катализата) и на бензине коксования (УЗК).

Таблица 1

Октановое число модельной композиции гептан-изооктан = 40:60%, при введении циклических ацетиленовых спиртов

№	Антидетонатор	Количество, % об.	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
			Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧИ	Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧМ
1	Этилциклогексанол	0,5	58,3	66,8	8,5	58,3	66,1	7,8
		1	-/-	79,6	21,3	-/-	76,7	18,4
		1,5	-/-	90,4	32,1	-/-	81,5	23,2
2	Этилциклопентанол	4	58,3	92,0	33,7	58,3	83,6	25,3
		8	-/-	97,2	38,9	-/-	87,2	28,9
		10	-/-	98,4	40,1	-/-	88,2	29,9

Таблица 2

Октановое число прямогонного бензина, при введении циклических ацетиленовых спиртов

№	Антидетонатор	Количество, % об.	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
			Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧИ	Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧМ
1	Этилциклогексанол	0,5	67,6	75,2	8,2	66,8	72,8	6,0
		1	-/-	79,4	13	-/-	76,6	9,8
		1,5	-/-	85,8	19,4	-/-	79,3	12,5
		2	-/-	91,8	25,7	-/-	83,2	16,4
		2,5	-/-	92,0	25,9	-/-	83,5	16,7
		4	-/-	93,5	27,4	-/-	85,1	18,3
		8	-/-	97,7	31,6	-/-	87,8	21
		12	-/-	101,7	35,6	-/-	89,3	22,5

№	Антидетонатор	Количество, % об.	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
			Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧИ	Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧМ
2	Этилциклопентанол	0,5	67,6	78,6	+11	66,8	76,1	+9,3
		1	-/-	90,4	22,8	-/-	81,5	14,7
		1,5	-/-	92,3	24,7	-/-	85,8	17,4
		2	-/-	94,7	27,1	-/-	85,8	19
		3	-/-	97,1	29,5	-/-	87,1	20,3

Таблица 3
Октановое число прямогонного стабильного катализата ЛГ (бензина реформинга), при введении циклических ацетиленовых спиртов

№	Антидетонатор	Количество, % об.	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
			Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧИ	Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧМ
1	Этилциклогексанол	0,5	92,6	93,5	0,9	84,6	85,0	0,6
		1	-/-	95,2	2,6	-/-	86,1	1,7
		1,5	-/-	96,0	3,4	-/-	86,5	2,1
		2	-/-	96,3	3,7	-/-	86,6	2,2
		4	-/-	97,8	5,2	-/-	87,8	3,4
		8	-/-	100,8	8,2	-/-	89,1	4,7
2	Этилциклопентанол	0,5	92,6	94,8	2,2	84,6	85,9	1,3
		1	-/-	96,3	3,7	-/-	86,6	2
		1,5	-/-	97,2	4,6	-/-	87,2	2,6

Таблица 4
Октановое число бензина УЗК, при введении циклических ацетиленовых спиртов

№	Антидетонатор	Количество, % об.	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
			Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧИ	Без добавки	С добавкой	Прирост ОЧМ
1	Этилциклогексанол	0,5	83,8	90,1	6,3	78,5	81,1	3
		1	-/-	91,5	6,7	-/-	82,9	4,8
		1,5	-/-	92,3	7,5	-/-	84,2	6,1
		2	-/-	93,0	8,2	-/-	84,8	6,7
		4	-/-	96,3	11,5	-/-	86,7	8,6
		8	-/-	98,9	14,5	-/-	88,4	10,3
		12	-/-	104,5	20,1	-/-	89,9	11,8
2	Этилциклопентанол	0,5	83,8	91,1	8	78,5	82,4	3,9
		1	-/-	92,5	9,4	-/-	84,5	6
		1,5	-/-	94,2	11,1	-/-	85,5	7

Результаты испытания показывают (таблица 2,3,4) что, применение предлагаемых добавок позволяет существенно повысить октановое число исходных бензинов. При этом видно, что во всех случаях этилциклопентанол повышает октановое число исходных бензинов даже при его содержании в меньшем количестве, чем этилциклогексанол.

Примеры, иллюстрирующие изобретение.

Пример 1. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{кип}$ 179°C, взятый в количестве 0,5 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост на 8,5 ед. (ОЧИ) и 7,8 ед. (ОЧМ).

Пример 2. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{кип}$ 179°C, взятый в количестве 1 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост на 21,3 ед. (ОЧИ) и 18,4 ед. (ОЧМ).

Пример 3. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{кип}$ 179°C, взятый в количестве 1,5 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост на 32,1 ед. (ОЧИ) и 23,2 ед. (ОЧМ).

Пример 4. Этилциклопентанол (1-этилциклопентанол-1) с $T_{кип}$ 157°C, взятый в количестве 4 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост на 33,7 ед. (ОЧИ) и 25,3 ед. (ОЧМ).

Пример 5. Этилциклопентанол (1-этилциклопентанол-1) с $T_{кип}$ 157°C, взятый в количестве 8 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост на 38,9 ед. (ОЧИ) и 28,9 ед. (ОЧМ).

Пример 6. Этилциклопентанол (1-этилциклопентанол-1) с $T_{кип}$ 157°C, взятый в количестве 10 мас.% по отношению к эталонной

топливной смеси дала прирост на 40,1 ед. (ОЧИ) и 29,9 ед. (ОЧМ).

Пример 7. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, вытýтый в количестве 0,5 мас. % по отношению к прямогонного бензина дала прирост на 8,2 ед ($\text{O}^{\text{ЧИ}}$) и 6,0 ед ($\text{O}^{\text{ЧМ}}$).

Пример 8. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, вытесн. в количестве 1 мас. % по отношению к прямгонного бензина дала прирост на 13 ед. (O^{CH}) и 9,8 ед. (O^{CHM}).

Пример 9. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, вытесненный в количестве 1,5 мас. % по отношению к прямому бензину, дала прирост на 19,4 ед. ($^\circ\text{C}/\text{т}$) и 12,5 ед. ($^\circ\text{C}/\text{т}$).

Пример 10. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{пл}} 179^\circ\text{C}$, вытят в количестве 2 мас.% по отношению к прямгонного бензина дала прирост на 25,7 ед. (O^4HI) и 16,4 ед. (O^4PI).

Пример 11. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, вытят в количестве 2,5 мас. % по отношению к прямогонного бензина дала прирост на 25,9 ед. (ОЧИ) и 16,7 ед. (ОЧМ).

Пример 12. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{пл}} 179^\circ\text{C}$, вытй в количестве 4 мас.% по отношению к прямгонного бензина дала прирост на 27,4 ед. (O^{CH}_1) и 18,3 ед. (O^{CH}_2).

Пример 13. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, взята в количестве 8 мас.% по отношению к прямгонного бензина дала прирост на 31,6 ед. (ОЧИ) и 21 ед. (ОЧМ).

Пример 14. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{пл}} 179^{\circ}\text{C}$, взятый в количестве 12 мас.% по отношению к прямогонного бензина дала прирост на 35,6 ед. ($\text{O}^{\circ}\text{CH}$) и 22,5 ед. ($\text{O}^{\circ}\text{CH}$).

Пример 15. Этилциклопентанол (1-этилциклопентанол-1) с $T_{\text{св}} 157^{\circ}\text{C}$, взятый в количестве 0,5 мас. % по отношению к прямогонного бензина дала прирост на 11 ед. (ОЧИ) и 9,3 ед. (ОЧМ).

Пример 16. Этилциклопентанол (1-этилциклопентанол-1) с $T_{\text{св}} 157^\circ\text{C}$, взятый в количестве 1 мас.% по отношению к прямому бензину дала прирост на 22,8 ед. (O^*H) и 14,7 ед. (O^*CH_3).

Пример 17. Этилциклопентанол (1-этилциклопентанол-1) с $T_{\text{св}} 157^\circ\text{C}$, взятый в количестве 1,5 мас. % по отношению к прямогонного бензина дала прирост на 24,7 ед. (ОЧН) и 17,4 ед. (ОЧМ).

Пример 18. Этилциклопентанол (1-этилциклопентанол-1) с $T_{\text{св}} 157^\circ\text{C}$, взятый в количестве 2 мас.% по отношению к прямому бензину дала прирост на 27,1 ед. (ОЧИ) и 19 ед. (ОЧМ).

Пример 19. Этилциклопентанол (1-этилциклопентанол-1) с $T_{\text{кип}} 157^\circ\text{C}$, взятый в количестве 3 мас.% по отношению к прямогонного бензина дала прирост на 29,5 ед. (ОЧИ) и 20,3 ед. (ОЧМ).

Пример 20. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{пл}} 179^\circ\text{C}$, взятый в количестве 0,5 мас.% по отношению к бензину реформинга дала прирост на 0,9 ед. (ОЧИ) и 0,6 ед. (ОЧМ).

Пример 21. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{пл}} 179^\circ\text{C}$, вытят в количестве 1 мас.% по отношению к бензину риформинга дала прирост на 2,6 ед. (OCH) и 1,7 ед. (OCHM).

Пример 22. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, вытят в количестве 1,5 мас.% по отношению к бензину реформинга дала прирост на 3,4 ед. (OCH) и 2,1 ед. (OCH_2).

Пример 23. Этинилциклогексанол (1-этинилциклогексанол-1) с $T_{\text{пл}} 179^\circ\text{C}$, взятый в количестве 2 мас. % по отношению к бензину реформинга дала прирост на 3,7 ед. (ОЧИ) и 2,2 ед. (ОЧМ).

Пример 24. Этилциклогексанол (1-этилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, взятый в количестве 4 мас.% по отношению к бензину реформинга дала прирост на 5,2 ед. (OCH) и 3,4 ед. (O^{CHM}).

Пример 25. Этинилциклогексанол (1-этинилциклогексанол-1) с $T_{\text{пл}} 179^\circ\text{C}$, вытятый в количестве 8 мас.% по отношению к бензину реформинга дала прирост на 8,2 ед. ($\text{O}^{\text{CH}}\text{I}$) и 4,2 ед. ($\text{O}^{\text{CH}}\text{M}$).

Пример 26. Этилициклопентанол (1-этилициклопентанол-1) с $T_{\text{кип}} 157^\circ\text{C}$, взятый в количестве 0,5 мас. % по отношению к бензину реформинга дала прирост на 2,2 ед. (O^{CH}_2) и 1,3 ед. (O^{CH}_4).

Пример 27. Этилциклопентанол (1-этилциклопентанол-1) с $T_{\text{св}} 157^{\circ}\text{C}$, взятый в количестве 1 мас. % по отношению к бензину (форминга дала прирост на 3,7 ед. (ОЧН) и 2 ед. (ОЧМ).

Пример 28. Этинилциклопентанол (1-этинилциклопентанол-1) с $T_{\text{кип}} 157^\circ\text{C}$, взятый в количестве 11,51 м.г. по отношению к бензину реформинга дала прирост на 4,6 ед. (O^{CH}_2) и 2,6 ед. (O^{CH}_3).

Пример 29. Этинилциклогексанол (1-этинилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, вытятый в количестве 0,5 мас. % по отношению к бензину УЗК (коксование) дала прирост на 6,3 ед. (ОЧИ) и 3 ед. (ОЧМ).

Пример 30. Этинилциклогексанол (1-этинилциклогексанол-1) с $T_{\text{пл}} 179^\circ\text{C}$, вытесн. в количестве 1 мас. % по отношению к бензину УЗК (коксование) дала прирост на 6,3 ед. (ОЧИ) и 4,8 ед. (ОЧМ).

Пример 30. Этинитриклогексанол (1-этинитриклогексанол-1) с $T_{\text{пл}} 179^{\circ}\text{C}$, взятый в количестве 1,5 мас. % по отношению к бензину УЗК

(коксование) дала прирост на 7,5 ед. (ОЧИ) и 6,1 ед. (ОЧМ).

Пример 31. Этинилциклогексанол (1-этинилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, взятый в количестве 2 мас.% по отношению к бензину УЗК (коксование) дала прирост на 8,2 ед. (ОЧИ) и 6,1 ед. (ОЧМ).

Пример 32. Этинилциклогексанол (1-этинилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, взятый в количестве 4 мас.% по отношению к бензину УЗК (коксование) дала прирост на 11,5 ед. (ОЧИ) и 8,6 ед. (ОЧМ).

Пример 33. Этинилциклогексанол (1-этинилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, взятый в количестве 8 мас.% по отношению к бензину УЗК (коксование) дала прирост на 14,5 ед. (ОЧИ) и 10,3 ед. (ОЧМ).

Пример 34. Этинилциклогексанол (1-этинилциклогексанол-1) с $T_{\text{кип}} 179^\circ\text{C}$, взятый в количестве 12 мас.% по отношению к бензину УЗК (коксование) дала прирост на 20,1 ед. (ОЧИ) и 11,8 ед. (ОЧМ).

Пример 35. Этинилциклопентанол (1-этинилциклопентанол-1) с $T_{\text{кип}} 157^\circ\text{C}$, взятый в количестве 0,5 мас.% по отношению к бензину УЗК (коксование) дала прирост на 8 ед. (ОЧИ) и 3,9 ед. (ОЧМ).

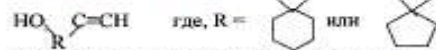
Пример 35. Этинилциклопентанол (1-этинилциклопентанол-1) с $T_{\text{кип}} 157^\circ\text{C}$, взятый в количестве 1 мас.% по отношению к бензину УЗК (коксование) дала прирост на 9,4 ед. (ОЧИ) и 6 ед. (ОЧМ).

Пример 36. Этинилциклопентанол (1-этинилциклопентанол-1) с $T_{\text{кип}} 157^\circ\text{C}$, взятый в количестве 1,5 мас.% по отношению к бензину УЗК (коксование) дала прирост на 11,1 ед. (ОЧИ) и 7 ед. (ОЧМ).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Октаноповышающая добавка к бензину, отличающаяся тем, что в качестве добавки для повышения октанового числа бензина, применяются циклические метиленовые спирты.

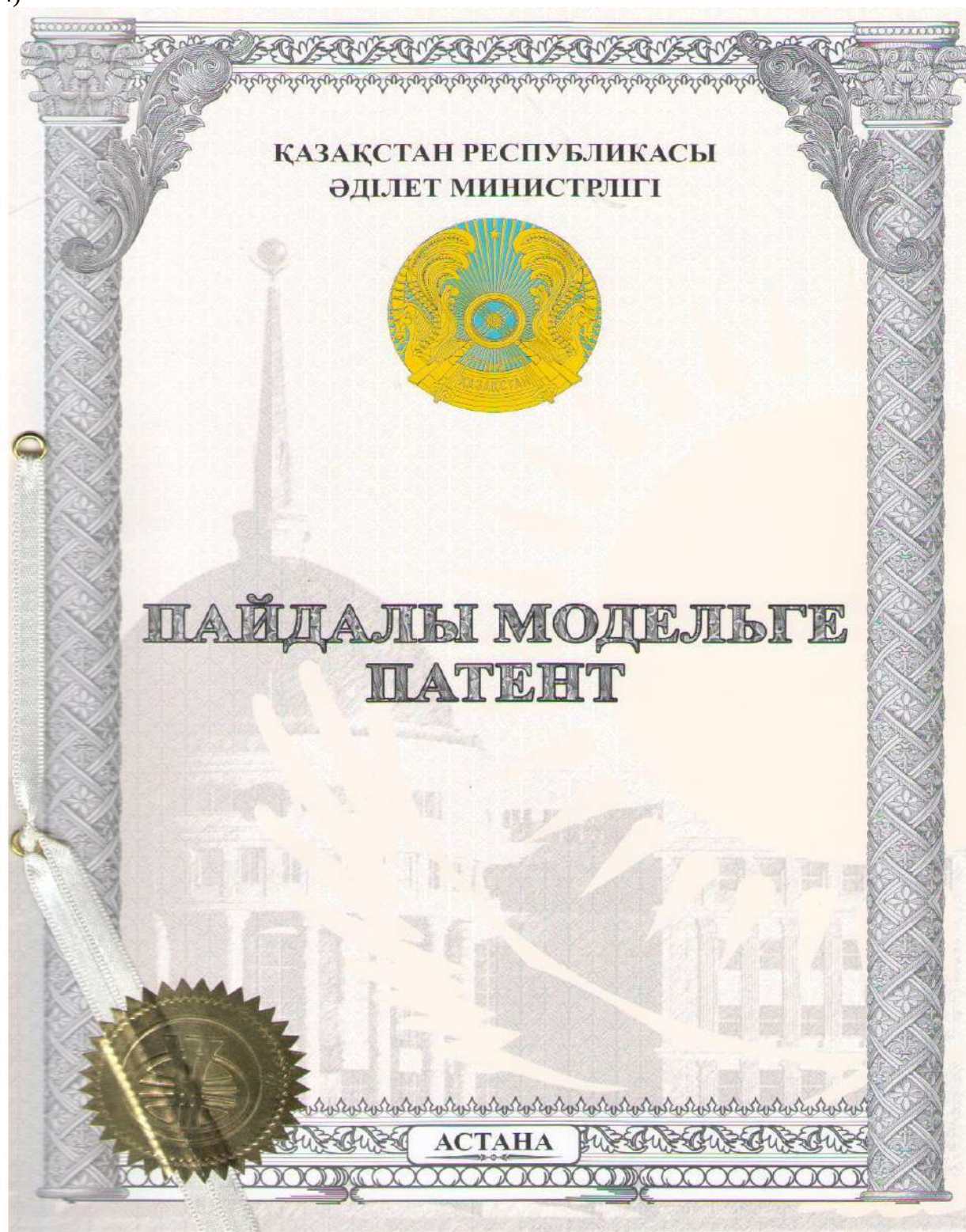
2. Октаноповышающая добавка к бензину по п.1, отличающаяся тем, что в качестве циклических метиленовых спиртов используют соединения, описываемые общей формулой



3. Октаноповышающая добавка к бензину по п.1, отличающаяся тем, что вводится в автомобильный бензин в концентрации 0,5-12 мас.%.

Верстка Р.Тальянов
Корректор К.Нигметжанова

4)





(19) **МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

ПАТЕНТ

(11) **№ 2334**

(12) **НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ**

(54) **НАЗВАНИЕ:** Состав для укрепления грунтовых дорог

(73) **ПАТЕНТООБЛАДАТЕЛЬ:** Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Атырауский институт нефти и газа" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)

(72) **АВТОР (АВТОРЫ):** Гиладов Есенгали Гиладович (KZ); Сагинаев Аманжан Туремуратович (KZ); Сорокина Татьяна Валентиновна (KZ); Идрисова Эльмира Каировна (KZ)

(21) **Заявка №** 2017/0091.2

(22) **Дата подачи заявки:** 08.06.2015

Зарегистрирован в Государственном реестре полезных моделей Республики Казахстан 28.07.2017.

Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.

**Заместитель министра юстиции
Республики Казахстан**

Э. Азимова

Сведения о внесении изменений приводятся на отдельном листе в виде приложения к настоящему патенту



МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

УДОСТОВЕРЕНИЕ АВТОРА

№ 99052

Настоящим удостоверяется, что Гилажов Есенгали Гилажович (KZ)

*и Сагиннаев Аманжан Туремуратович (KZ); Сорокина Татьяна
Валентиновна (KZ); Идрисова Эльмира Каировна (KZ)*

является(ются) автором(ами) полезной модели

(11) 2334

(54) Состав для укрепления грунтовых дорог

(73) *Патентообладатель:* Республиканское государственное предприятие
на праве хозяйственного ведения "Атырауский
институт нефти и газа" Министерства
образования и науки Республики
Казахстан (KZ)

(21) 2017/0091.2

(22) 08.06.2015

Заместитель министра юстиции
Республики Казахстан

Э. Азимова



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 2334
(51) C09K 17/00 (2006.01)
E01C 21/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 20170091.2

(22) 08.06.2015

(43) 31.08.2017, бюл. №16

(72) Галиков Есенгали Галикович; Сагизае
Аманжол Турмурастович; Сороскин Татьяна
Валентиновна; Идрисова Эльмира Каировна

(73) Республиканское государственное предприятие
на праве хозяйственного ведения "Атырауский
институт нефти и газа" Министерства образования и
науки Республики Казахстан

(56) JP 2002294232 A, 09.10.2002

KZ 16960 A, 15.02.2006

JPS 5610584 A, 03.02.1981

(54) СОСТАВ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ
ГРУНТОВЫХ ДОРОГ

(57) Технический результат (расширение сырьевой
базы строительных материалов при строительстве

дорог, повышение прочности состава увеличением
их коэффициента морозостойкости и увеличением
объема водонасыщения) достигается тем, что состав
для укрепления грунтовых дорог согласно полезной
модели, состоит из грунта и вяжущего, в качестве
которого используют амальгамные грунты,
содержащие 18,8-23,5% углеводородов нефти. В
качестве грунта используется супесчано-глинистый
грунт, супесчаные легкие пылеватые и супесчаные
тяжелые пылеватые, кроме этого дополнительно
содержат щебень, известь и цемент, при следующем
соотношении компонентов, мас. %: супесчано-
глинистый грунт 35-40; супесчаные легкие пылеватые
35-40; супесчаные тяжелые пылеватые 35-65; щебень
30-31; амальгамные грунты, содержащие
18,8-23,5% углеводородов нефти 25-30; известь
1,5-3,5; цемент - остальное.

(19) KZ (13) U (11) 2334

Полезная модель относится к дорожному строительству, а именно к укреплению верхнего слоя основания или покрытия грунтовых дорог.

Известен состав для укрепления грунтовых дорог, содержащий слабоустойчивый пылеистый грунт и в качестве вяжущего разжиженный битум в количестве 6-8% (СН 25-74). Грунт, укрепленный битумом вяжущим, имеет низкую прочность и водостойкость. Кроме того, данное вяжущее необходимо предварительно готовить путем разведения битума дизельным топливом, которое является еще одним ценным товарным продуктом. Это усложняет состав для укрепления грунтовых дорог и повышает материальные затраты на его приготовление.

Известен состав для укрепления нижнего слоя грунтовых дорог, включающий слабоустойчивый пылеистый грунт и вяжущее на основе амлачуемого почвы, содержащее 12-24% углеводородов нефти (Предварительный патент РК №14330, кл. C09K 17/00, боп. №5 05.05.2004). Указанный состав имеет низкую прочность при сжатии и изгибе и не обеспечивает высокой устойчивости укрепляемых им грунтов.

Наиболее близким к предлагаемой полезной модели является состав для укрепления грунтовых дорог согласно первому варианту полезной модели, включающий грунт и вяжущее, в качестве которого используют амлачуемые почвы, содержащие 12-24% углеводородов нефти, согласно полезной модели, включает суглинок-глинистый грунт и дополнительно содержит цемент, при следующем соотношении компонентов, мас. %: суглинок-глинистый грунт 50-58; амлачуемые почвы, содержащие 12-24% углеводородов нефти 29-36; цемент - остальное. Состав для укрепления грунтовых дорог в соответствии со вторым вариантом, включающий грунт и вяжущее, в качестве которого используют амлачуемые почвы, содержащие 12-24% углеводородов нефти, согласно полезной модели, включает суглинок-глинистый грунт и дополнительно содержит щебень и цемент, при следующем соотношении компонентов, мас. %: суглинок-глинистый грунт 31-41; щебень 30-31; амлачуемые почвы, содержащие 12-24% углеводородов нефти 26-33; цемент - остальное (Предварительный патент РК №16960, кл. C09K 17/00, боп. №2 15.02.2006).

Недостатком указанного состава является низкий коэффициент морозостойкости и большой объем водонасыщения, что не обеспечивает высокую устойчивость укрепляемых им грунтов.

Задачей полезной модели является разработка состава для укрепления грунтовых дорог, преимущественно их верхнего слоя основания или покрытия грунтовых дорог с высоким коэффициентом морозостойкости и меньшим объемом водонасыщения.

Технический результат (расширение сырьевой базы строительных материалов при строительстве дорог, повышение прочности состава увеличением их коэффициента морозостойкости и уменьшением объема водонасыщения) достигается тем, что состав

для укрепления грунтовых дорог согласно полезной модели состоит из грунта и вяжущего, в качестве которого используют амлачуемые грунты, содержащие 18,8-23,5% углеводородов нефти. В качестве грунта используется суглинок-глинистый грунт, суглинок легкого пылеватого и суглинок тяжелого пылеватого, кроме этого дополнительно содержит щебень, известь и цемент, при следующем соотношении компонентов, мас. %: суглинок-глинистый грунт 35-40; суглинок легкого пылеватого 35-40; суглинок тяжелого пылеватого 35-65; щебень 30-31; амлачуемые грунты, содержащие 18,8-23,5% углеводородов нефти 25-30; известь 1,5-3,5; цемент - остальное.

Готовят состав следующим образом.

Пример 1 700 г суглинок тяжелого пылеватого, 20 г известь, 30 г цемента (М-400 портланд-цемент с активностью 412 кг/см²), смешивают с 250 г амлачуемым грунтом, содержащим 23,5% углеводородов нефти (УВН) с добавлением воды (до 2% сверх 100%) для гидратации цемента (при незначительной влажности амлачуемых грунтов). Общее содержание углеводородов нефти в смеси составляет 8,7%. Из полученной смеси формуют цилиндрические образцы под давлением 150 кг/см² в течение 3 минут, оставляют на 28 суток для затвердения, затем подвергают различным испытаниям.

Пример 2 Аналогично примеру 1 получают образцы из 650 г суглинок тяжелого пылеватого, 35 г известь, 30 г цемента, 285 г амлачуемого грунта, содержащего 23,5 УВН. Общее содержание УВН в смеси грунтов 5,4%.

Пример 3 Аналогично примеру 1 получают образцы из 400 г суглинок-глинистого грунта, 15 г известь, 30 г цемента, 300 г амлачуемого грунта, содержащего 19,35% УВН. Общее содержание УВН в смеси грунтов 4,9%.

Пример 4 Аналогично примеру 1 получают образцы из 400 г суглинок тяжелого пылеватого, 300 г щебня, 20 г известь, 30 г цемента, 250 г амлачуемого грунта, содержащего 19,3 УВН. Общее содержание УВН в смеси грунтов 4,8%.

Пример 5 Аналогично примеру 1 получают образцы из 350 г суглинок-глинистого грунта, 300 г щебня, 15 г известь, 35 г цемента, 300 г амлачуемого грунта, содержащего 23,5% УВН. Общее содержание УВН в смеси грунтов 7,0%.

Пример 6 Аналогично примеру 1 получают образцы из 350 г суглинок легкого пылеватого, 300 г щебня, 15 г известь, 35 г цемента, 300 г амлачуемого грунта, содержащего 23,5% УВН. Общее содержание УВН в смеси грунтов 7,0%.

Пример 7 Аналогично примеру 1 получают образцы из 350 г суглинок тяжелого пылеватого, 300 г щебня, 35 г известь, 30 г цемента, 285 г амлачуемого грунта, содержащего 23,5% УВН. Общее содержание УВН в смеси грунтов 6,7%.

Сравнительная характеристика физико-механических свойств грунтов, укрепленных предлагаемым и известным составами, а также строительных норм для укрепления верхних слоев грунтовых дорог по СН 25-74 приведена в таблице.

Как видно из таблицы, грунт, укрепленный предлагаемым составом, даже при малом содержании углеводородов нефти в составе имеет высокую морозостойкость и малое водонасыщение, которая превосходит известный состав по морозостойкости и малому водонасыщению.

Предлагаемый состав используют преимущественно для укрепления верхнего слоя основания или покрытия грунтовых дорог. Он придает высокую прочность грунтам и превосходит требования строительных норм для верхних слоев грунтовых дорог СН 25-74.

Значительные варианты состава имеют следующие преимущества:

а) дают возможность квалифицированно использовать амбулучные грунты на нефтепромыслах, которые в настоящее время загрязняют окружающую среду;

б) позволяют расширять сырьевую базу для получения строительных материалов при строительстве дорог;

в) решают одну из важнейших задач охраны окружающей среды в области охраны почв.

Значительным преимуществом предлагаемого состава является его доступность и исключение необходимости в его специальном приготовлении, что значительно упрощает процесс укрепления грунта.

Таблица

Состав	Содержание углеводородов нефти (УВН) в смеси, %	Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, при 20°C, кгс/см ²	Предел прочности на растяжение при изгибе водонасыщенных образцов, при 20°C, кгс/см ² , не менее	Коэффициент морозостойкости, не менее	Водонасыщение, % объем, не более
Строительные нормы для верхнего слоя основания или покрытия дорог по СН 25-74 для I класса прочности	6-8	40-25	10	0,85	3
Протокол	7,1	55,4	30,8	0,85	2,6
Предлагаемый					
1	4,8	49,0	9,0	0,89	0,6
2	6,7	60,0	11,0	0,92	2,4
3	4,9	58,0	10,1	1,05	1,0
5	4,8	63,0	12,0	1,16	0,6
6	5,6	54,0	10,0	1,01	1,8
7	7,0	58,0	11,0	1,0	2,9
8	6,7	63,0	14,0	1,2	2,4

ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

1. Состав для укрепления грунтовых дорог, включающий грунт и вяжущее, в качестве которого используют амбулучные грунты, содержащие 18,8-23,5% углеводородов нефти, отличающийся тем, что в качестве грунта он содержит существенно-глинистый грунт, суглинок легкие пылеватые, суглинок тяжелые пылеватые и дополнительно содержит щебень, известь и цемент, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

существенно-глинистый грунт 35-40;
суглинок легкие пылеватые 35-40;

суглинок тяжелые пылеватые 35-65;

щебень 30-31;

амбулучные грунты, содержащие 18,8-23,5%

углеводородов нефти 25-30;

известь 1,5-3,5;

цемент остальное.

2. Состав по п.1, отличающийся тем, что в качестве грунта используют существенно-глинистый грунт или суглинок легкие пылеватые или суглинок тяжелые пылеватые.

3. Состав по п.1, отличающийся тем, что в качестве добавки используют известь 1,5-3,5% от общей массы.

Верстка А. Саркисова
Корректор К. Нигматуллина

СТАТЬИ

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

совместно с А.И. Абилхайровым

Вестник КазНУ, Серия химическая, 2012, №1(65), С.237-241

Статья посвящена синтезу новых мономеров на основе циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов. Новые мономеры получены путем взаимодействия хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими спиртами. Синтезированы метакриловые эфиры циклических и O,S,N- содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов, определены их физико-химические свойства, установлена структура методами ИК-, ПМР-спектроскопии. Благодаря наличию нескольких реакционноспособных центров (двойные, тройные связи) и содержанию циклогексановой, пирановой, тиопирановой, пиперидиновой группировок, эти соединения могут быть важными объектами исследования химических превращений и получения на их основе целого ряда перспективных веществ.

Из литературы известно что, непредельные сложные эфиры ацетиленовых спиртов являлись объектом исследования ряда ученых за последние годы. Однако этот класс соединений изучен только на основе соединений пропаргилового спирта и непредельных кислот (малеиновой, кротоновой, сорбиновой, акриловой и метакриловой) как ацилирующих агентов. Определенный интерес в этом направлении исследований могут иметь непредельные сложные эфиры циклических и O,S,N - содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов. Производные ацетиленовых спиртов, в зависимости от строения, обладают весьма ценными свойствами. Известно их применение в качестве лекарственных и биологических активных веществ /1/, как эффективных ингибиторов коррозии /2, 3/. В настоящее время наблюдается тенденция в развитии исследований по созданию лекарственных, биологических активных и других направленного действия соединений с пролангированными свойствами, путем введения активных групп в полимерную цепь /4/.

Благодаря наличию нескольких реакционноспособных центров (двойные, тройные связи) и содержанию циклогексановой, пирановой, тиопирановой, пиперидиновой группировок, эти соединения могут быть доступными объектами исследования химических превращений и получения на их основе целого ряда перспективных веществ.

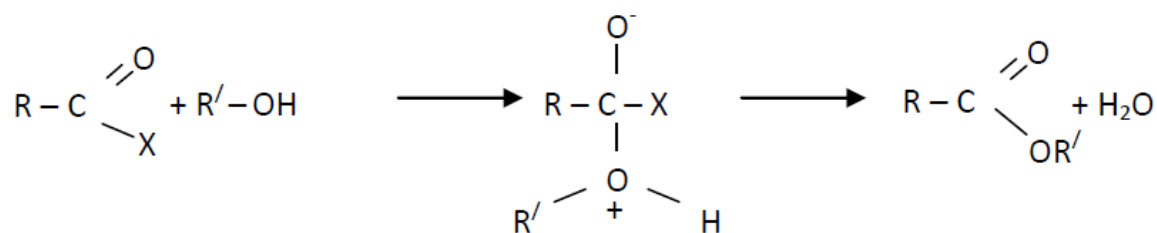
Общеизвестными методами синтеза сложных эфиров являются: 1) взаимодействие кислот со спиртами, 2) взаимодействие хлорангидридов или ангидридов кислот со спиртами, 3) реакция переэтерификации /5, 6/.

Нуклеофильная сила соединений (спиртов) общей формулы R-OH зависит от электронной плотности на атоме кислорода. В случае спиртов алифатического ряда алкильные группы, связанные с гидроксильной группой, увеличивают электронную плотность на атоме кислорода вследствие положительного индуктивного эффекта. Напротив, в фенолах электронная плотность на атоме кислорода понижена из-за взаимодействия неподеленной электронной пары атома кислорода с π -электронным облаком бензольного кольца. Поэтому спирты ацилируются значительно легче, чем фенолы. Применение ангидридов и хлорангидридов кислот в качестве ацилирующего средства особенно важно в тех случаях, когда проводят реакцию с мало реакционноспособными третичными спиртами и фенолами. Хлорангидриды и ангидриды кислот являются более сильными ацилирующими агентами, чем кислоты. Это объясняется тем, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы в этих соединениях больше, чем в карбоновой кислоте, причем у хлорангидридов кислот больше, чем у ангидридов кислот. Следует заметить, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы у сложного эфира меньше, чем у соответствующей кислоты.

В связи с этим производные кислот, по увеличению величины положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы, могут быть расположены в следующий ряд:



Механизм ацилирования спиртов хлорангидридами кислот выражается следующей схемой:



Экспериментальная часть

Масс-спектры получены на приборе MX-1303 при энергии ионизации 50 эВ с прямым вводом образца в источник ионов. Масс-1330 при энергии ионизации 70 эВ. Спектры ПМР записаны на приборе РЯ-2310 (60 мгц), внешний эталон ГМДС, растворитель СС14. ИК-спектры получены на приборе ИК-20 в тонком слое.

1-Метакрилоилокси-1-этинилциклогексан (V). 12,4г (0,1 моль) 1-этинилциклогексан-1-ола и 0,1г ингибитора гидрохинона растворяли в 50 мл пиридина. При перемешивании, при комнатной температуре прикапывали 12,54г (0,12 моль) свежеперегнанного с т.кип. 95°C хлорангидрида

метакриловой кислоты в течение 40 мин. Смесь нагревали до 80°C и выдержали при этой температуре 3 ч. Затем охлаждали и экстрагировали эфиром, эфирный экстракт несколько раз промывали дистиллированной водой, сушили хлористым кальцием, эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 16,3г (85% от теоретического) 1-метакрилоилокси-1-этинилциклогексана с т. кип. 95°C при 4-5 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4775, d_4^{20} 0,9947, MR выч. 54,60; MR найд. 54,66, $R_f=0,89$ (Al_2O_3 для хроматографии, II степени интенсивности, бензол). Найдено, %: С 75,17; Н 16,59; $C_{14}H_{16}O_4$ Вычислено, %: С 75,00; Н 16,67. ИК-спектр, cm^{-1} : 2110 ($-C\equiv C-$), 1637 ($-C=C-$), 1720 ($C=O$), 3300 ($-C\equiv CH$). ПМР-спектр, м.д.: 5,48-5,98 ($H_2C=C-$), 2,52 ($HC\equiv C-$), 1,24-2,22 ($-CH_2-$), 1,68 (CH_3). Масс-спектр, м/г (%): 136 (8), 135 (6), 124 (6), 123 (22), 122 (9), 121 (24), 120 (5), 111 (5), 105 (15), 91 (33), 81 (6), 79 (24), 78 (9), 77 (6), 70 (6), 69 (100), 67 (13), 55(8), 43(5), 41(25), 39(6). Пик M^+ отсутствует.

4-Метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран (VI). В вышеуказанных условиях 15,4г (0,1 моля) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола подвергали взаимодействию с 12,54г (0,12 молями) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получали при этом 15,9г (72% от теоретического) 4-метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана с т. кип. 96°C при 2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 1,0470, MR выч. 60,86; MR найд. 59,88; $R_f=0,84$. Найдено, %: С 70,30; Н 8,9; $C_{13}H_{18}O_3$ Вычислено, %: С 70,27; Н 8,11. ИК-спектр, cm^{-1} : 2118 ($-C\equiv C-$), 1640 ($H_2C=C-$), 1730 ($C=O$), 3300 ($-C\equiv CH$). ПМР-спектр, м.д.: 5,96-5,50 ($H_2C=C-$), 2,68 ($HC\equiv C-$), 0,84-1,8 (CH_3). Масс-спектр, м/z (%): 165 (11), 164 (71), 153 (11), 151 (11), 149 (11), 139 (71), 137 (59), 136 (71), 135 (41), 123 (17), 122 (95), 121 (100), 108 (11), 107 (29), 97 (17), 96 (23), 95 (23), 94(11), 93(41), 91(53), 83(17), 82 (17), 81 (47), 80 (23), 79 (24), 78 (24), 77(23), 70(29), 69(55), 68 (23), 67 (29), 65(23), 59(26), 56(35), 54(11), 53(10), 43(26), 42(29), 39(8). Пик M^+ отсутствует.

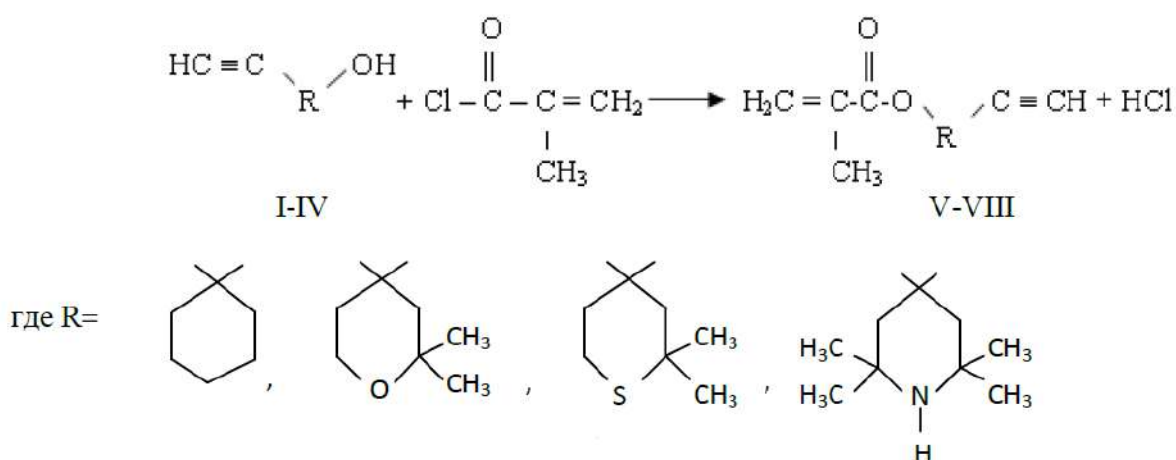
4-Метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран (VII). В аналогичных условиях 17,0г (0,1 моля) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран-4-ола подвергали взаимодействию с 12,54г (0,12 молями) хлорангидрида метакриловой кислоты. При этом получали 15,4г (65% от теоретического) 4-метакрилоилокси-4,4-диметил-4-этинилтетрагидротииопирана с т.кип. 135°C при 4 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5110, d_4^{20} 1,0470, MR выч. 67,18; MR найд. 68,32; Найдено, %: С 65,52; Н 7,58; S 13,43 $C_{13}H_{18}O_2S$ Вычислено, %: С 65,55; Н 7,56; S 13,44. ИК-спектр, cm^{-1} : 2116 ($-C\equiv C-$), 1637 ($H_2C=C-$), 1728 ($C=O$), 3300 ($-C\equiv CH$). ПМР-спектр, м.д.: 5,94-6,40 ($H_2C=C-$), 2,57 ($HC\equiv C-$), 1,22 (CH_3).

4-Метакрилоилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин (VIII). В аналогичных условиях 18,10г (0,1 моля) 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола подвергали взаимодействию с 12,54г (0,12 молями) хлорангидрида метакриловой кислоты. По охлаждении добавляли 100 мл воды, экстрагировали бензолом. После выпаривания бензола вещество

перекристаллизовывали из смеси этилового спирта с бензолом при соотношении 1:3 и получали 13,19г (53% от теоретического) 4-Метакрилоилокси-4,4,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидина с т. пл. 135⁰С. Найдено, %: С 72,27; Н 9,25; N 5,60 C₁₅H₂₃O₂N Вычислено, %: С 72,29; Н 9,24; N 5,62. ИК-спектр, см⁻¹: 2110 (-C≡C-), 1620 (H₂C=C-), 1712 (C=O), 3250 (-C≡CH). ПМР-спектр, м.д.: 5,92-6,30 (H₂C=C-), 42,60 (HC≡C-), 1,23 (CH₃).

Результаты и их обсуждение

Синтез метакриловых эфиров циклических и O,S,N - содержащих гетероциклических третичных ацетиленовых спиртов мы осуществляли взаимодействием хлорангирида метакриловой кислоты с соответствующими третичными ацетиленовыми спиртами по схеме:



Непрелетные сложные эфиры ацетиленовых спиртов 1-метакрилоилокси-1-этинилциклогексан (V), 4-метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран (VI), 4-метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран (VII), 4-метакрилоилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин (VIII) синтезировали при соотношении ацетиленовых спиртов I-IV и хлорангирида метакриловой кислоты 1:1,2. Физико-химические характеристики и выходы метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов даны в таблице 1.

Таблица 1- Физико-химические характеристики и выходы метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов

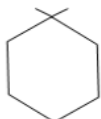
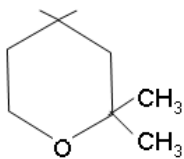
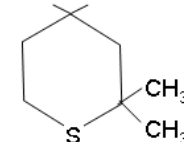
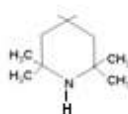
№ соединений	T _{кип} °C, мм рт. ст.	T _{пл} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Выход, %
V	95(4)	-	1.4775	0.9947	85
VI	96(2)	-	1.4750	1.0470	72
VII	130(4)	-	1.5110	1.0450	65
VIII	-	135	-	1.3961	58

Реакцию проводили путем нагревания при 80-95⁰С в среде безводного пиридина в присутствии ингибитора полимеризации ирганокса в течение 3-4

часов. Соединения XI - XIII представляли собой бесцветные жидкости, соединение XIV твердое вещество.

Строение синтезированных сложных непредельных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов подтверждено ИК- и ПМР-спектрами (таблица 2).

Таблица 2 - ИК- и ПМР- спектры метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} - \text{K} - \text{C} \equiv \text{CH}$

	R	Химические сдвиги, б м.д.				ИК - спектры, см^{-1}			
		$\text{H}_3\text{C}=\text{C}$	$\text{HC}=\text{C}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	$-\text{C}\equiv\text{CH}$
		5,48 - 5,98	2,52	1,24-2,22	1,68	1637	1720	2110	3300
I		5,50 - 5,96	2,68	0,84-2,3	1,08-1,8	1640	1730	2118	3300
II		5,94-6,20	2,57	1,92	1,22	1637	1728	2116	3300
III		5,92-6,30	2,60	1,89	1,23	1620	1712	2110	3250

Данные ИК-спектроскопии показали, что в спектрах сложных эфиров отсутствует характеристическая частота валентных колебаний -ОН группы в области $3330\text{-}3295\text{ см}^{-1}$, которая присутствует в ИК-спектрах третичных ацетиленовых спиртов I - IV.

Спектры всех синтезированных соединений имеют частоты поглощения, характерные для валентных колебаний концевого ацетилена и однозамещенного алкина в области $3300, 2110 - 2118\text{ см}^{-1}$. Появляются новые полосы поглощения, соответствующие частотам валентных колебаний у $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ связи в областях 1728, 1730, 1720, 1712, 1640, 1637, 1620 соответственно к соединениям V - VIII.

В спектрах ПМР соединений V и VI сигналы протона этиновой группы проявляются синглетом в области 2,52 и 2,68 м.д., метильной группы для V, синглетом при 1,68 м.д., а на VI в виде мультиплета при 1,08-1,8 м.д., метиленовой группы в области 1,24-2,22 и 0,84-2,3 м.д. м.д., сигнал протона двойной связи выходит дублетом 5,48-5,98 м.д. и 5,50 - 5,96 м.д.

Таким образом, взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими спиртами синтезированы метакриловые эфиры циклических и O,S,N-содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов,

определены их физико-химические свойства, установлена структура методами ИК-, ПМР- спектроскопии.

Литература

1. Азербает И.Н. Химия производных ацетилена. Избранные труды. Алма-Ата, «Наука», Каз. ССР, 1976, 352 с.
2. Караев С.Ф., Гараева Ш.В. Пропаргильовые эфиры. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 9, -С. 1775-1800.
3. Иванов Е.С. Ацетиленовые эфиры - эффективные ингибиторы коррозии стали. Тезисы докладов VI Всесоюзной научной конференции по химии ацетилена. Баку, изд-во Азинефтехим. 1979, -С. 19.
4. Исэ Н. и Табуси И. Полимеры специального назначения. Перевод с японского, под редакцией док. хим. наук В.А.Розенберга М.: «Мир», 1983, 204.
5. G.F.D'aleluo and R.C. Evers. Linear polymers of acrylyc monomers containig a acetylenic moiety. J.Polym.Sci., 1967, part A-I, v.5, p.818-832.
6. G.F.D'aleluo and R.C. Evers. Linear polymers of some vinyl monomers containig artminal acetylenic moiety. J.Polym.Sci., 1967, part A-I, v.5, p.999-1014



УДК 543.51:547.822.3

МАСС-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ 4,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,5-ТРИМЕТИЛПИПЕРИДИНОВ

Совместно с С.Ж. Жумагалиевым, Д.М. Маликовой, А.Т. Сагинаевым,
Т.П. Сериковым

Известия НАН РК, 2014 январь-февраль, №1(403), С.64-71

Аннотация. На основе анализа масс-спектров предложены схемы фрагментации 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов с общей формулой (I-XII), где I: $R^1 = -C\equiv N$, $R^2 = -OH$; II: $R^1 = -C_4H_9$, $R^2 = -OH$; III: $R^1 = -C_6H_4-4CH_3$, $R_2 = -OH$; IV: $R^1 = -CH_2-C_6H_5$, $R^2 = -OH$; V: $R^1 = -C_6H_3-2,5(CH_3)_2$, $R^2 = -OH$; VI: $R^1 = -CH_2-C_6H_3-4-CH_3$, $R^2 = -OH$; VII: $R^1 = -C_6H_3-2,4(CH_3)_2$, $R^2 = -OH$; VIII: $R^1 = -C_6H_2-2,4,5(CH_3)_3$, $R^2 = -OH$; IX: $R^1 = -CH_2-C_6H_4-4-C_2H_5$, $R^2 = -OH$; X: $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -O-C(O)-C_2H_5$; XI: $R^1 = -CH_2-C_6H_4-CH_3$, $R^2 = -OC(O)-C_2H_5$; XII: $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -O-C(O)-CH_2-O-C_2H_5$. Первичная фрагментация молекулярного иона (МИ) пиперидолов (I-IX), обусловленная отрывом $2CH_3$ из пиперидинового цикла, приводит к образованию аммониевого иона $[M - CH_3]$ с большой интенсивностью.

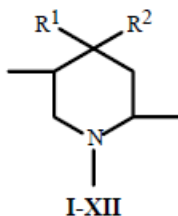
Реакция распада эфиров (X-XII) связана с элиминированием из МИ молекулы кислоты или сложноэфирного заместителя.

Ключевые слова: масс-спектр, фрагментация, пиперидины, аммониевый ион, молекулярный ион.

Соединения, имеющие в структуре пиперидиновый фрагмент, встречаются в составе многих алкалоидов и входят в состав некоторых лекарственных средств, поэтому вызывают повышенный интерес [1-7].

В настоящей работе рассмотрены 12 масс-спектров некоторых 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов (I-XII) с целью выявления особенностей фрагментации молекулярных ионов от природы заместителей в положении 4.

Полные масс-спектры ЭИ всех исследуемых соединений (I-XII) приведены в таблице 1.



I: $R^1 = -C\equiv N$, $R^2 = -OH$; II: $R^1 = -C_4H_9$, $R^2 = -OH$; III: $R^1 = -C_6H_4-4CH_3$, $R^2 = -OH$; IV: $R^1 = -CH_2-C_6H_5$, $R^2 = -OH$; V: $R^1 = -C_6H_3-2,5(CH_3)_2$, $R^2 = -OH$; VI: $R^1 = -CH_2-C_6H_3-4-CH_3$, $R^2 = -OH$; VII: $R^1 = -C_6H_3-2,4(CH_3)_2$, $R^2 = -OH$; VIII: $R^1 = -C_6H_2-2,4,5(CH_3)_3$, $R^2 = -OH$; IX: $R^1 = -CH_2-C_6H_4-4-C_2H_5$, $R^2 = -OH$; X: $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -O-C(O)-C_2H_5$; XI: $R^1 = -CH_2-C_6H_4-CH_3$, $R^2 = -OC(O)-C_2H_5$; XII: $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -O-C(O)-CH_2-O-C_2H_5$.

Наличие в структуре молекул (I-XII) различных активных функций наряду с пиперидиновым циклом делает их интересными объектами не только для химических, но и для масс-спектрометрических исследований. Поэтому их распад в условиях ионизации электронами может подчиняться закономерностям, характерными как для одного, так и для другого класса соединений, либо пойти совершенно по другому направлению.

Пики МИ в масс-спектрах малоинтенсивны (табл. 1) и их устойчивость $W_{ми}$ к ЭИ колеблется в пределах 0,6-3,9 (табл.2). Основные направления распада МИ начинаются 2C-CH₃ связей при выбросе CH₃-группы от 2C с образованием аммониевых ионов (Ф1, табл. 2) [8]. Склонность к образованию аммониевых ионов настолько высока, что при разрыве C-C связи, соединяющей бензольное и пиперидиновое кольцо в пиперидах-4 (V-VI, IX, XI), заряд локализуется практически только на пиперидиновых фрагментах.

1,2,5-триметил-4-цианопиперидол-4(I). Введение CN и OH- группы в 4 положение кольца пиперидина приводит к появлению самого интенсивного пика иона $[M-CH_3]^+$, возникающего за счет α -разрыва от N и этот ион Φ_1 с

m/z 153 (табл. 2, схема 1) приобретает большое значение в масс-спектре пиперидола-4 (I), так как имея аммониевую структуру, очевидно, является родоначальником всех основных фрагментных ионов (схема 1).

Из других направлений распада МИ пиперидола-4 (I) следует отметить выброс ОН-группы с образованием иона $[M-OH]^+$ (m/z 151, табл.1) небольшой интенсивности. Далее ион Φ_1 (m/z 153) элиминирует молекулы воды, превращаясь в ион Φ_2 (m/z 135, табл. 1,2). Второй по интенсивности пик иона Φ_4 возникает из иона Φ_1 в результате распада типа ретродиеновой реакции [9].

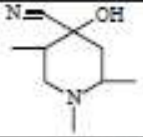
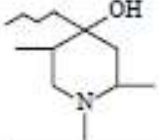
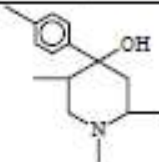
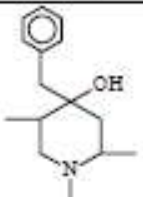
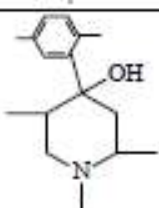
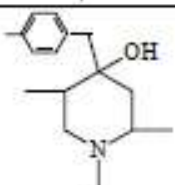
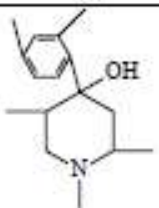
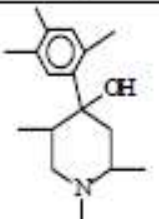
1,2,5-триметил-4-бутилпиперидол-4 (II). По характеру фрагментации под действием ЭИ пиперидолы-4 I и II очень схожи, что обусловлено преимущественной локализацией катион-радикального центра на азоте.

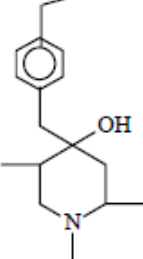
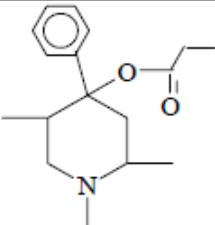
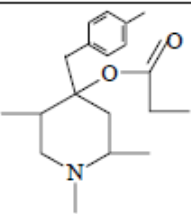
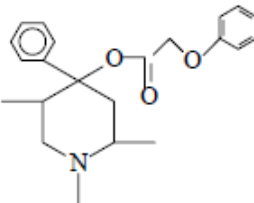
1,2,5-триметил-4-(4-метилфенил)пиперидол-4(III). Замена бутильного радикала пиперидола-4(II) на 4-метилфенилу (III) приводит к резкому уменьшению интенсивности пика иона $[M-CH_3]^+$ (Φ_1 , m/z 218) на масс-спектре пиперидола-4 (III), при этом наличие ароматического кольца обуславливает появление самого интенсивного пика иона Φ_4 ($H_2C=N+(CH_3)CH=CH_2$, m/z 70, табл.1,2; схема 2) и полностью подавляет процесс выброса ОН группы из МИ, а также снижает процесс отщепления молекулы воды из иона Φ_1 .

1,2,5-триметил-4-бензилпиперидола-4 (IV). Характер распада пиперидола-4 (IV) близок к распаду пиперидолу (II). При этом наличие ароматического кольца обуславливает появление специфических каналов фрагментации.

В отличие от пиперидола (III) интенсивность пика иона Φ_5 (m/z 91, табл.1,2; схема 2)-второй, а иона Φ_1 (m/z 218, табл.1,2; схема 2) самый максимальный.

Таблица 1 – Масс-спектры производных 1,2,5-триметилпиперидинов (I-XII)

Соединение	Структура	m/z (I отн. %)*
I		168(11), 167(3), 154(7), 153(100), 151(11), 135(23), 126(7), 98(8), 84(16), 82(4), 71(14), 70(63), 58(5), 57(35), 56(32), 55(10), 54(10), 53(4), 52(3), 44(18), 43(22), 42(58), 41(26), 40(8), 39(14)
II		199(5), 185(13), 184(100), 182(8), 160(6), 142(21), 126(3), 124(4), 98(5), 84(4), 71(4), 70(29), 58(4), 57(5), 56(4), 55(3), 44(6), 43(6), 42(10), 41(9), 40(4), 39(3)
III		233(8), 230(31), 119(12), 105(5), 98(6), 92(5), 91(23), 84(11), 77(3), 72(4), 71(15), 70(100), 65(8), 58(9), 57(18), 56(16), 55(6), 44(21), 43(15), 42(35), 41(9)
IV		233(15), 232(4), 219(12), 218(100), 216(3), 200(6), 143(3), 142(39), 126(8), 124(9), 115(4), 110(3), 108(4), 105(3), 98(11), 92(7), 91(81), 89(6), 84(11), 81(4), 79(3), 77(5), 72(3), 71(9), 70(70), 68(3), 65(21), 63(3), 58(13), 57(13), 56(21), 55(8), 53(4), 51(4), 44(17), 43(10), 42(26), 41(14), 39(8)
V		247(9), 233(3), 232(27), 230(11), 214(21), 158(3), 143(3), 142(3), 133(18), 128(6), 127(3), 125(3), 124(54), 117(3), 115(6), 106(8), 105(39), 103(10), 98(7), 91(8), 84(12), 82(3), 79(9), 78(5), 77(16), 72(3), 71(17), 70(100), 65(7), 58(21), 57(32), 56(28), 55(11), 53(3), 45(3), 44(37), 43(31), 42(55), 41(26), 40(4), 39(3), 36(3)
VI		247(7), 233(4), 232(30), 142(35), 126(6), 124(4), 110(3), 106(4), 105(33), 104(9), 103(4), 98(9), 91(8), 84(9), 81(4), 79(12), 78(9), 77(9), 72(3), 71(11), 70(100), 58(20), 57(15), 56(18), 55(9), 44(42), 43(22), 42(32), 41(16), 40(12), 39(6)
VII		247(8), 233(5), 232(30), 214(3), 133(20), 128(3), 119(3), 115(4), 105(15), 104(3), 103(6), 99(3), 98(11), 91(8), 84(13), 79(8), 78(3), 77(9), 72(7), 71(18), 70(100), 65(4), 58(18), 57(20), 56(17), 55(5), 44(14), 43(15), 42(39), 41(4), 40(4), 39(6)
VIII		261(5), 247(3), 246(18), 147(10), 119(5), 105(3), 99(3), 98(10), 91(6), 85(3), 84(11), 77(3), 72(7), 71(18), 70(100), 69(4), 58(21), 57(19), 56(13), 55(5), 44(13), 43(14), 42(28), 41(11), 40(6), 39(3)

IX		262(4), 261(21), 247(9), 246(59), 244(4), 228(3), 143(4), 142(61), 216(6), 124(6), 119(13), 117(3), 104(4), 103(3), 98(8), 91(9), 84(9), 81(4), 77(4), 71(7), 70(100), 58(16), 57(11), 56(11), 55(6), 44(38), 43(17), 42(23), 41(13), 39(5)
X		275(3), 202(9), 201(20), 200(5), 187(15), 186(100), 184(4), 158(3), 129(6), 128(6), 124(4), 117(11), 115(7), 110(3), 105(18), 103(4), 98(10), 91(13), 84(5), 78(3), 77(16), 71(15), 70(23), 58(5), 57(16), 56(15), 55(3), 44(7), 43(5), 42(19), 41(4), 29(7)
		303(3), 230(18), 215(6), 214(41), 125(8), 124(100), 108(10), 105(34), 98(6), 79(7), 77(7), 71(7), 70(11), 58(7), 57(24), 56(12), 44(12), 41(6), 36(8)
XII		353(7), 202(15), 201(16), 200(9), 187(14), 186(100), 184(4), 129(5), 128(4), 117(13), 107(11), 105(11), 103(6), 98(9), 91(15), 84(4), 79(6), 78(4), 77(38), 71(11), 70(12), 65(5), 58(5), 57(5), 56(15), 51(7), 44(9), 43(6), 42(23), 41(4), 39(4)

* Ионы с относительной интенсивностью пиков ниже 3% пропущены.

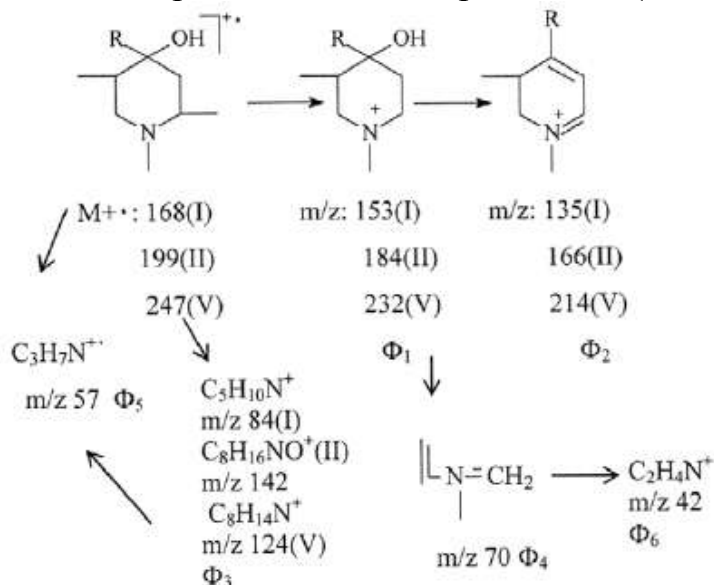
Таблица 2 – Стабильность МИ к ЭИ ($W_{ми}$) и интенсивность ($I\%$) характеристических ионов от полного ионного тока (Φ_1 - Φ_7) производных 1,2,5-триметилпиперидинов (I-XII)

Соединение	$W_{ми}$	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6
I	1,9	17,8	4,1	2,8	11,25	6,25	10,3
II	1,6	34,5	2,0	7,2	10,0	1,7	3,4
III	2,0	8,6	3,3	6,4	27,7	5,0	9,7
IV	2,4	15,7	6,1	12,7	11,0	3,3	4,1
V	1,2	3,8	3,0	7,7	14,3	4,6	7,8
VI	1,3	5,3	6,25	5,9	17,85	3,6	7,5
VII	1,6	6,0	4,0	2,6	20,0	4,0	7,8
VIII	1,3	4,3	2,4	2,6	23,8	5,0	6,6
IX	3,9	11,0	11,3	2,4	18,5	3,0	7,0
X	0,7	4,4	22,2	4,0	5,1	3,5	4,2
XI	0,6	3,9	8,9	21,7	2,4	7,4	5,2
XII	1,4	3,2	20,0	2,6	2,4	3,0	4,6

1,2,5-триметил-4-(2,5-диметилфенил)пиперидол-4 (V). В отличие от пиперидола (III), основной распад МИ (V) связи с последовательным выбросом CH_3 и H_2O (m/z 232, Φ_1 ; m/z 214, Φ_2 , табл.2; схема 1), а также второе направление фрагментации связано с последовательным отщеплением OH группы (m/z 230) и диметилфенильного радикала (m/z 124, Φ_3). Самый

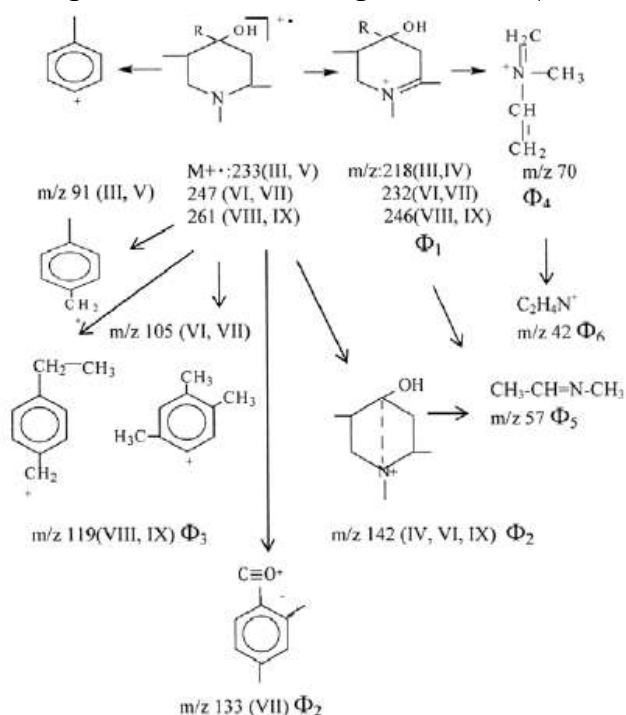
максимальный пик соответствует иону Φ_4 (m/z 70) подобно пиперидолу-4 (III).

Схема 1 – Фрагментация пиперидолов-4 (I, II, V)



1,2,5-триметил-4-(4-метилбензил)пиперидол-4 (VI). Распад МИ пиперидола-4 (VI) протекает аналогично фрагментации пиперидолам-4 (III, IV). Основным направлением распада является последовательные выбросы из МИ метильного радикала (Φ_1) и β -разрыв пиперидинового цикла иона Φ_1 (по отношению азота) с образованием аммониевого иона $H_2C=CH-N^+(CH_3)=CH_2$ (m/z 70, Φ_4 ; табл.1,2; схема 2), который имеет максимальную интенсивность.

Схема 2 – Фрагментация пиперидолов-4 (III, IV, VI-IX)



Обладая электроноакцепторными свойствами, метилбензильная группа легко отщепляется, в результате этого процесса в масс-спектре наблюдается интенсивный пик иона Φ_2 (m/z 142, табл.1,2; схема 2).

1,2,5-триметил-4-(2,4-диметилфенил)пиперидол-4 (VII). Основное направление фрагментации пиперидола (VII) связано с отрывом из МИ CH_3 радикала (Φ_1 , m/z 232). Далее ион Φ_1 расщепляется и превращается в ион-радикал Φ_4 (m/z 70), пик которого в масс-спектре (соед. VII) – самый интенсивный, аналогично пиперидолам (III, IV, VI). Однако, в отличие от пиперидолов (II, IV, VI) в масс-спектре отсутствует пик с m/z 142, который наблюдается при отрыве бензольного кольца с метильными радикалами. При этом наблюдается пик иона Φ_2 с m/z 133, вероятнее всего, ион Φ_2 имеет структуру $(\text{CH}_3)_2\text{ArC}\equiv\text{O}^+$ ароильных ионов, что этому образованию предшествует изомеризация МИ с миграцией Н-атома гидроксила к CH_2 группе (схема 2), которые далее теряют CO с образованием $(\text{CH}_3)_2\text{Ar}^+$ (Φ_3 , m/z 105).

Следует подчеркнуть, что еще в отличие от изомера (V) отсутствуют ионы $[\text{M-OH}]^+$ (m/z 230 и $[\text{M-OH-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]^+$ (m/z 124) в масс-спектре (соед. VII).

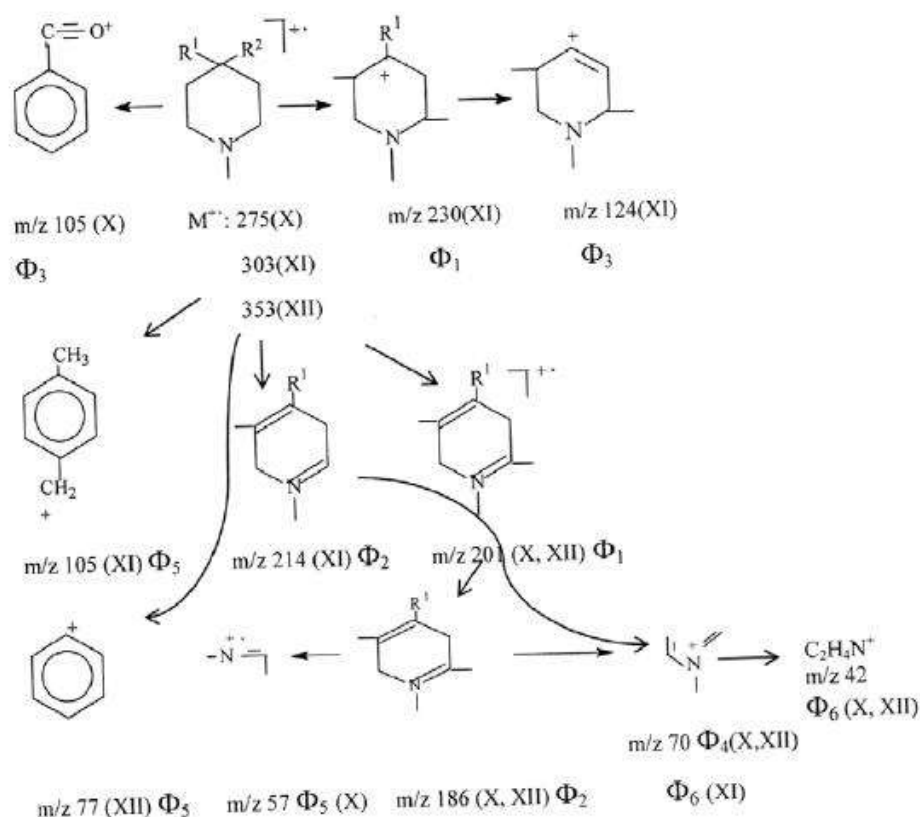
1,2,5-триметил-4-(2,4,5-триметилфенил)-пиперидол-4 (VIII). Основное направление первичной фрагментации подчиняется закономерностям распада МИ пиперидолов (I-VII).

В масс-спектре наблюдается небольшой пик иона Φ_2 с m/z 147 аналогично ионам с m/z 133 в масс-спектрах пиперидолов (V, VII). Далее этот ион (Φ_2) теряет молекулу CO с образованием $(\text{CH}_3)_3\text{Ar}^+$ (m/z 119).

1,2,5-триметил-4-(4-этилбензил)пиперидол-4 (IX). Фрагментация протекает аналогично распаду пиперидола (III). Для фрагментации пиперидола (IX) характерны два основных направления, обеспечивающих высокую характеристичность его масс-спектра.

Наиболее важным является α -разрыв, т.е. элиминирование метильного радикала из МИ от α -углеродного атома, что обусловлено локализацией ион-радикального центра на атоме азота.

Схема 3 – Фрагментация пиперидинов (X-XII)



Этот процесс приводит к образованию устойчивых аммониевых ионов Φ_1 (m/z 246). Второе направление фрагментации связано с отщеплением большого заместителя из положения C₄(C₂H₅C₆H₅CH[•]) и образование иона Φ_2 (m/z 142).

1,2,5-триметил-4-фенил-4 (пропионилокси) пиперидин-4(X). Основное направление фрагментации пиперидин (X) связано с последовательным выбросом из МИ пропионовой кислоты (с образованием ион-радикала Φ_1 с m/z 201) и метильного радикала (α -разрыв, по отношению атома азота) образованием наиболее интенсивного иона Φ_2 (m/z 186) с энергетически выгодной структурой (табл.2, схема 3).

1,2,5-триметил-4(4-метилбензил)-4(пропионилокси) пиперидин (XI). В масс-спектре наблюдается слабый пик МИ (3%, табл. 1) и макс. пик иона Φ_3 (m/z 124, табл.1,2; схема 3). Ион Φ_3 , может образовываться из иона Φ_1 (m/z 230), в результате отрыва 4-метилбензила (схема 3).

1,2,5-триметил-4-фенил-4-феноксиметилкарбонил оксипиперидин (XII). Фрагментация пиперидина (XII) протекает аналогично фрагментации пиперидина (X).

Основное направление реакции распада МИ (M^{•+} 253) связано с последовательным выбросом феноксиэтановой кислоты с образованием иона Φ_1 (m/z 201) и метильного радикала с образованием характеристичного иона Φ_2 (m/z 186), интенсивность которого в масс-спектре самый максимальный (табл.1,2; схема 3).

Таким образом, основное направление фрагментации 1,2,5-триметил замещенных пиперидинов (I-XII) связано отщеплением 2-CH₃ с образованием аммониевых ионов [M-CH₃]⁺, пики которых в масс-спектрах максимальные.

Для пиперидолов (I-IX) наряду с ионами [M-CH₃]⁺ характерны аммониевые ионы CH₂=CH-N⁺(CH₃)=CH₂ (m/z 70) большой интенсивности.

Для эфиров (X-XII) первичные акты фрагментации обусловлены выбросом из МИ молекулы кислоты или сложноэфирного заместителя.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ragoussi Maria-Eleni, Walker Stephen M., Piccanello Andrea, Karinki Benson M., Horton Peter N., Spenser Neil., Snaith John S. Stereoselective synthesis of 2,4,5-trisubstituted piperidines via radical cyclization // J. Org. Chem.- 2010.75, №21.- с.7347-7357.

2 Kuznetsov N. Y., Maleev V. I., Khrustalev V. I., Mkrtchyan A. E., Godovikov I. A., Strelkova T. V., Bybnov Y. N. A new method of synthesis of 6-substituted piperidine-2,4-diones from homoallylamines // Eur. J. Org. Chem.- 2012.- №2. с. 334-344.

3 Zheng Young-young, Gao Kai, Wong Zhi-jie, Li Jiangi. Yaoxue xuebao // Acta pharm. Sin.-2010. 45, №3. с.324-329.

4 Chen Miao-gin, Sun Jian-zhong, Jiang Young-bo, Zhou Oi-yun. Gaoxiao huaxue gongcheng xuebao // J. Chem. Eng. Chin. Univ.-1020, 24, №3, с. 482-486.

5 Гамзаева С. А. Мамедова П. Ш., Аллахвердиева К. М., Вешева Г. Х., Ахундова М. А. Синтез некоторых 1-гидрокси-2-пиперидиноэтана и исследование их антимикробных свойств // Азерб. хим. журнал, 2009, №1, с. 151-155.

6 Ахмедова Ш. С. Синтез и фармакологическая активность некоторых сложных эфиров китоксима N-замещенного пиперидин-4-она // Известия Томского политехнического университета, 2010, 317, №3, с. 144-146.

7 Aridoss G., Parthiban Ramachondran R., Prakash M., Kabilan S., Jeong Yeon Tae. Synthesis and spectral characterization of a new class of N-(N-methylpiperazinoacetyl)-2,6-diarylpiperidin-4-ones: Antimicrobial, analgesic and antipyretic studies // Eur. J. Med. Chem., 2009, 44, №2, с. 577-592.

8 Жумагалиев С. Ж., Годовиков Н. Н. Масс-спектрометрическое изучение пирана, тиопирана и пиперидина // Известия АН Каз. ССР, сер. хим., 1982, №1, с. 47-51.

9 Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия. 1986, 312 с.



МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДИМЕТИЛ-, ДИЭТИЛАМИНИРОВАНИЯ 1-ЭТИНИЛЦИКЛО- ГЕКСЕНА-1 И 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ЭТИНИЛ- $\Delta^{4,5}$ -ДИГИДРОПИРАНА

Совместно с С. Ж. Жумагалиевым, А. Т. Сагинаевым, А. И. Абилхайровым,
А. С. Букановой, Г. А. Оразовой

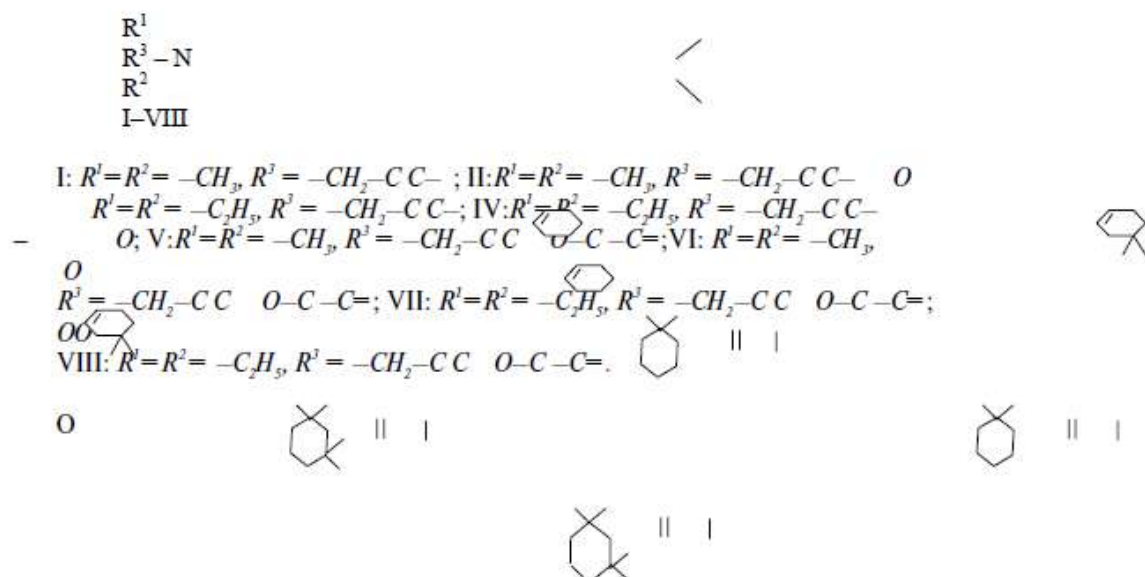
Известия НАН РК, июль-август 2014, Серия химии и технологии, №4 (406)

Аннотация. Анализ масс-спектров некоторых производных диметил-, диэтиламинов (I-VIII) показали, что стабильность молекулярных ионов (МИ) к электронной ионизации (ЭИ) циклогексенил- и циклогексил содержащие производные амины (I,III,V,VII) выше чем $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранил- и тетрагидропиранил содержащих аминов (II,IV,VI,VIII). Начальное направление фрагментации МИ подчиняется закономерностям распада алкиламинов т.е. α -разрыв по отношению азота с отщеплением водорода (в случае диметиламинов) и метилового радикала (в случае диэтиламинов) с образованием стабильных аммониевых ионов. Введение метакрилата приводит к дестабилизации МИ и появлению новых каналов фрагментации.

Ключевые слова: масс-спектр, N-замещенные диметиламины, N-замещенные диэтиламины, аммониевые ионы, элиминирование, фрагментация, электронная ионизация, молекулярный ион.

Многие органические соединения нашли широкое применение в технологии электрохимических покрытий металлами, а также в защите железа от коррозии[1-8]. Ранее, некоторыми из авторов [9,10] было установлено, что некоторые производные диалкиламинов могут быть использованы как ингибиторы коррозии стали в кислой среде и как блескообразователи при блестящем никелировании.

Продолжая исследования в области разработки синтеза и изучения свойств различнозамещенных алкиламинов [9,10], а также рассмотрения масс-спектрометрического поведения для надежной идентификации [11], нами проведена масс-спектрометрическая характеристика некоторых производных диметил- и диэтиламинов:



Полные масс-спектры (МС) электронной ионизации (ЭИ) исследованных N-замещенных диметил- (I,II,V,VI) и диэтиламинов (III,IV,VII,VIII) приведены в таблице 1. Стабильность ($W_{ми}$) молекулярных ионов (МИ) и интенсивность характеристических ионов (фрагментов) от полного ионного тока приведены в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что стабильность к ЭИ ($W_{ми}$) изученных аминов (I-VIII) варьируются в пределах 0,7-14,3% и следует отметить, что $W_{ми}$ аминов содержащие циклогексенил- или циклогексиловые радикалы (I,III,V,VII) выше чем амины содержащие $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранил- или тетрагидропираниловые радикалы (II,IV,VI,VIII).

Таблица 1-Масс-спектры изученных аминов (I-VIII)

№ соед.	Формула	m/z (I отн.,%)
I		163(100), 162(89), 134(44), 121(22), 120(28), 92(33), 91(21), 82(80), 81(39), 79(33), 77(28), 65(28), 58(28), 51(22), 44(28), 43(89), 42(21), 41(61)
II		193(52), 192(8), 178(9), 150(5), 135(22), 120(10), 105(10), 97(100), 82(32), 79(12), 58(28), 46(10), 45(10), 44(30), 43(90), 42(20), 41(10)
III		191(40), 190(9), 177(18), 176(100), 120(5), 119(28), 92(4), 91(14), 58(10), 56(4), 41(4)
IV		221(43), 206(100), 192(6), 149(40), 134(9), 121(14), 105(7), 97(21), 93(9), 91(11), 58(20), 43(54)
V		249(18), 180(9), 164(20), 163(100), 162(15), 148(6), 135(6), 134(11), 120(73), 199(9), 105(15), 94(9), 92(20), 91(20), 86(15), 82(20), 81(9), 80(6), 70(13), 69(35), 67(9), 58(35), 44(53), 43(4), 42(9), 41(32)
VI		279(7), 210(4), 193(37), 178(7), 150(15), 136(12), 135(41), 134(22), 120(11), 108(15), 107(26), 98(11), 97(37), 95(11), 94(18), 93(11), 92(44), 91(55), 86(26), 82(37), 81(15), 79(18), 77(18), 69(67), 65(15), 58(100), 44(44), 43(59), 41(41)
VII		277(11), 262(59), 205(11), 194(9), 192(11), 191(29), 176(20), 120(13), 119(24), 92(8), 91(29), 86(22), 81(8), 79(13), 72(40), 70(9), 69(100), 67(10), 58(19), 42(10), 41(50)
VIII		307(12), 292(58), 238(9), 222(12), 221(56), 206(16), 177(9), 150(7), 149(9), 148(7), 135(14), 134(7), 121(7), 110(7), 107(9), 105(7), 97(12), 93(16), 92(14), 91(46), 86(46), 79(16), 77(18), 72(26), 69(100), 58(42), 59(23), 43(51), 42(58), 41(37)

Основные направление первичной фрагментации изученных аминов (I-IV) подчиняется закономерностям распада МИ алкиламинов [11,12].

Наиболее важным является α -разрыв (по отношению N), т.е. элиминирование водородного протона из МИ (в случаях I-III) и метильного радикала (в случаях III, IV, VII, VIII), что обусловлено локализацией положительного заряда на азоте (N).

Введение 2-метилпропеноата(метилакрилата)циклогексиниловую или 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропираниловую части диметил-, диэтиламинов (I-IV) сильно дестабилизирует МИ полученных аминов (V-VIII), т.к. в масс-

спектрах пик МИ незначительные (табл.1) и следовательно их стабильность (W_{MI}) к ЭИ низкая (табл.2) и колеблется в пределах 0,7-2,4%.

При этом происходит изменение направления первичной фрагментации МИ аминов (V-VIII) и приводит к появлению новых фрагментных ионов и ион-радикалов (табл. 1,2; схемы 1,2).

Наиболее важным является α -разрыв (по отношению N), т.е. элиминирование водородного протона из МИ (в случаях I-III) и метильного радикала (в случаях III, IV, VII, VIII), что обусловлено локализацией положительного заряда на азоте (N).

Введение 2-метилпропеноата(метилакрилата)циклогексиниловую или 2,2-диметил- Δ 4,5-дигидропиридиловую части диметил-, диэтиламинов (I-IV) сильно дестабилизирует МИ полученных аминов (V-VIII), т.к. в масс-спектрах пик МИ незначительные (табл.1) и следовательно их стабильность (W_{MI}) к ЭИ низкая (табл.2) и колеблется в пределах 0,7-2,4%.

При этом происходит изменение направления первичной фрагментации МИ аминов (V-VIII) и приводит к появлению новых фрагментных ионов и ион-радикалов (табл. 1,2; схемы 1,2).

Таблица 1 – Масс-спектры изученных аминов (I-VIII)

Таблица 2 – Стабильность МИ к ЭИ W_{MI} и характеристичные ионы от полного ионного тока (Φ_1 - Φ_7) изученных производных диметил- и диэтиламинов (I-VIII)

№ соед.	W_{MI}	$\Phi_1(m/z)$	$\Phi_2(m/z)$	$\Phi_3(m/z)$	$\Phi_4(m/z)$	$\Phi_5(m/z)$	$\Phi_6(m/z)$	$\Phi_7(m/z)$
I	10,0	8,9(162)	4,4(134)	2,8(120)	3,3(92)	2,1(91)	8,0(82)	3,9(81)
II	6,9	1,0(192)	1,2(178)	2,9(135)	13,3(97)	4,3(82)	3,7(58)	12,0(43)
III	14,3	3,2(190)	35,7(176)	10,0(119)	–	5,0(91)	3,6(58)	–
IV	8,3	19,4(206)	7,7(149)	1,7(134)	4,0(97)	2,1(91)	3,9(58)	10,5(43)
V	2,4	1,2(180)	13,3(163)	2,0(162)	9,7(120)	2,6(91)	2,0(86)	4,6(69)
VI	0,7	0,4(210)	3,6(193)	4,0(135)	3,6(97)	5,4(91)	2,5(86)	6,6(69)
VII	1,7	9,1(262)	4,5(191)	3,1(176)	3,7(119)	4,5(91)	3,4(86)	15,5(69)
VIII	1,1	5,3(292)	5,1(221)	1,5(2,6)	0,8(149)	4,2(91)	4,2(86)	9,2(69)

Диметил-N-[(циклогексен-1-ил)пропин-2-ил]амин(I).

В масс-спектре пик МИ (m/z 163, табл. 1,2) самый максимальный. Второй по интенсивности пик отвечает иону Φ_1 (m/z 162, схема 1), который наблюдается при отрыве водорода (H) из метильных радикалов с образованием устойчивого аммониевого иона (Φ_1 табл.2, схема 1).

Далее этот ион (Φ_1), повидимому выбрасывает молекулы этена ($H_2C=CH_2$) из циклогексениловой части с образованием второго аммониевого иона Φ_2 (при m/z 134), сохранением положительного заряда на атоме азота (N).

В средней части масс-спектра имеются несколько пиков ионов значительной (m/z : 121, 120, 92, 91, 81) и большой (m/z 82) интенсивности. Образование ионов с m/z : 121, 120 и 92, 91 связаны с отрывами аминных

частиц из МИ (Φ_3 , схема 1; m/z 121, табл. 1), а также из иона Φ_2 (Φ_4 , Φ_5 , табл. 2 схема1).

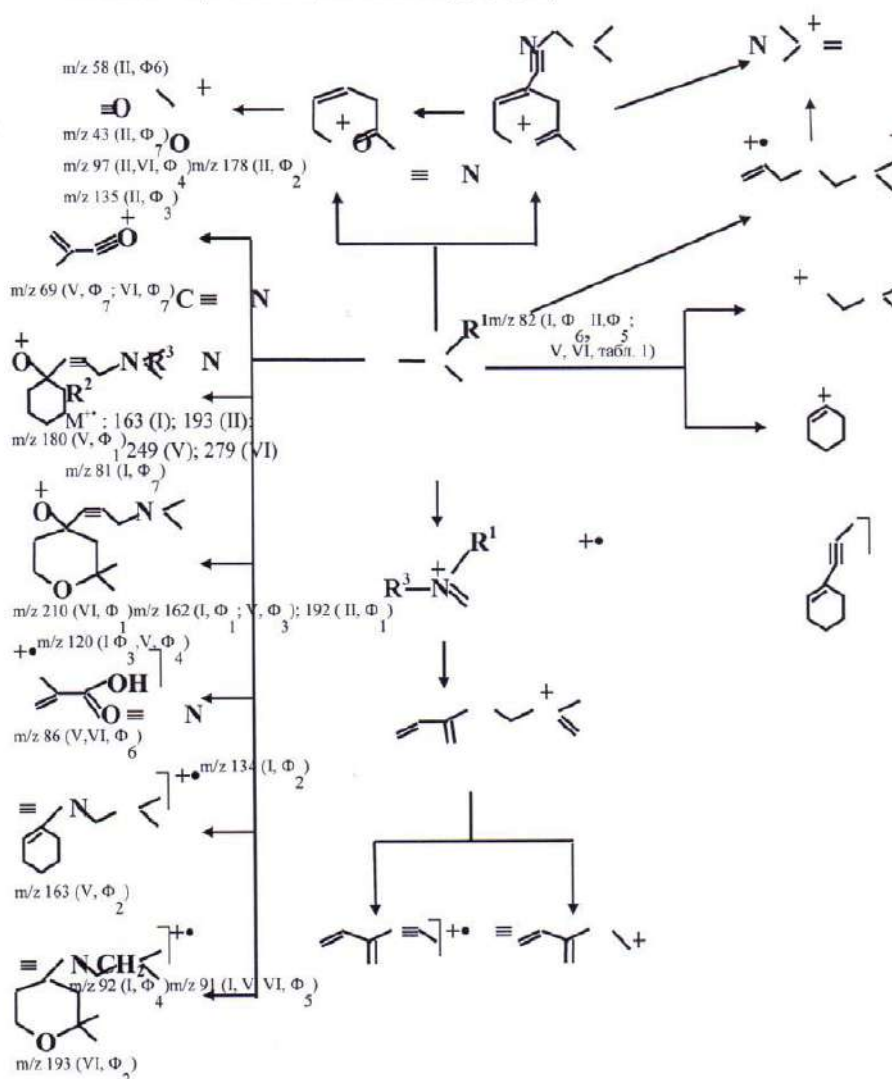
Следует отметить, что вышеупомянутые аминные частицы и небольшие осколочные углеводородные частицы наблюдается в нижней части масс-спектра в виде аммониевых ионов и карбокатионов с m/z : 44, 43, 42, 41 (табл. 1).

Происхождение ионов Φ_6 и Φ_7 m/z :82, 81 связаны, повидимому с разрывом связи С–С между циклогексенил- и этиниловыми радикалами.

В результате этого разрыва с большой вероятностью образуется ион Φ_6 (m/z 82, табл. 1,2; схема 1).

Диметил-N-[(2,2-диметил-Δ4,5-дигидропиранил-4)пропин-2ил]амин(II).

Схема 1 – Фрагментация аминов (I,II,V,VI)



В отличие от амина (I) выброс водорода (H) из метильных групп в результате α-разрыва по отношению азота (N) с образованием аммониевого иона Φ_1 с m/z 192 происходит с очень низкой вероятностью (табл. 1,2). А также в масс-спектре наблюдается небольшой пик иона Φ_2 (m/z 178, табл.

1,2; схема 1), образование которого обусловлено за счет отрыва метильного радикала из 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропираниловой части амина (II).

Далее в МС имеется пик значительной интенсивности, появление которого связано с образованием иона Φ_3 (m/z 135) в результате распада 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропирановой части амина с элиминированием молекулы диметилкетона (схема 1).

Основным направлением распада МИ является образование иона Φ_4 с m/z 97, пик которого в МС самый максимальный (табл. 1,2; схема 1). Процесс образования иона Φ_4 , по-видимому связан сложными перегруппировочными процессами: выброс α -метила (по отношению О) из 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранила; перенос электронов из тройной связи и разрыв С-С между двойным и тройным связями с последующей миграцией водорода из метиленовой группы пропириновой части амина (схема 1). А также происхождение иона Φ_4 подтверждается метастабильным ионом (m^*) с m/z 48,7 ($M^+ 193^{m^*} m/z$ 97). Кроме этого МС наблюдается метастабильные ионы (m^*) с m/z : 49,8 и 19,1 подтверждающие образование следующих ионов Φ_5, Φ_7 из ионов Φ_3, Φ_4 соответственно ($m/z 135^{m^*} 82$) и ($m/z 97^{m^*} m/z 43$). Следует отметить, что аммониевый ион Φ_6 с m/z 58 наблюдается аналогично амину (I) интенсивностью 28% (табл. 1,2; схема 1).

Диэтил-N-[(циклогексен-1-ил)пропин-2-ил]амин(III).

В отличие от аминов (I,II) самый максимальный пик в МС отвечает иону Φ_2 (m/z 176, табл. 1,2; схема 2) аналогично изученным производным диэтиламинов [11].

Образование этого иона Φ_2 происходит за счет α -разрыва (по отношению N) метильного радикала из этильных групп. Достоверность процесса подтверждена присутствием в МС метастабильного иона (m^*) с m/z 162,2 ($m/z 191^{m^*} m/z 176$). Далее в масс-спектре (МС) наблюдаются пики ионов: Φ_3, Φ_5, Φ_6 . Образование ионов Φ_3 и Φ_5 связано с последовательным выбросом из МИ $(C_2H_5)_2N-$ (Φ_3 m/z 119) и молекулы этена ($\Phi_5, m/z$ 91). Следует отметить, что аммониевый ион Φ_6 с m/z 58 наблюдается и в случае диэтиламина и его некоторых производных [11].

Диэтил-N-[(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранил-4)-пропин-2-ил]амин(IV).

Основной распад МИ амина (IV) протекает аналогично амину (III) с образованием наиболее интенсивного аммониевого иона Φ_3 (m/z 206, табл. 1,2; схема 2), в результате отрыва метильного радикала и локализацией положительного заряда на азоте (N). Образование основного иона Φ_1 с m/z 206 подтверждено присутствием в МС пика метастабильного иона (m^*) с $m/z 192,1$ ($M^+ 221^{m^*} m/z 206$).

Этот ион последовательно теряет аминную частицу ($-N(C_2H_5)=CH_2$), а затем метильного радикала ($-CH_3$) из дигидропираниловой части, превращаясь в ионы Φ_2 (m/z 149) и Φ_3 (m/z 134). Далее в МС IV аналогично II, III имеются пики ионов Φ_4 - Φ_7 (m/z): 97, 91, 58 и 43 (табл. 2, схема 2).

Диметил-N-[1-(2-метилпропеноат)циклогексил-1-пропин-2-ил]амин(V).

Введение 2-метилпропеноата к амину (I) приводит к появлению новых направлений фрагментации МИ: отщепление радикала 2-метилпропеновой кислоты ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-$, m/z 69); элиминирование молекулы 2-метилпропеновой кислоты ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$, m/z 86). Следует особо отметить, что в результате элиминирования метакриловой кислоты образуется ион-радикал амина (I) пик которого в МС самый максимальный (Φ_2 , m/z 163, табл. 1,2; схема 1). Далее фрагментация иона Φ_2 протекает аналогично распаду МИ амина (I).

Диметил-N-[4-(2-метилпропеноат)(2,2-диметил)тетрагидропиранил-4-пропин-2-ил]амин(VI).

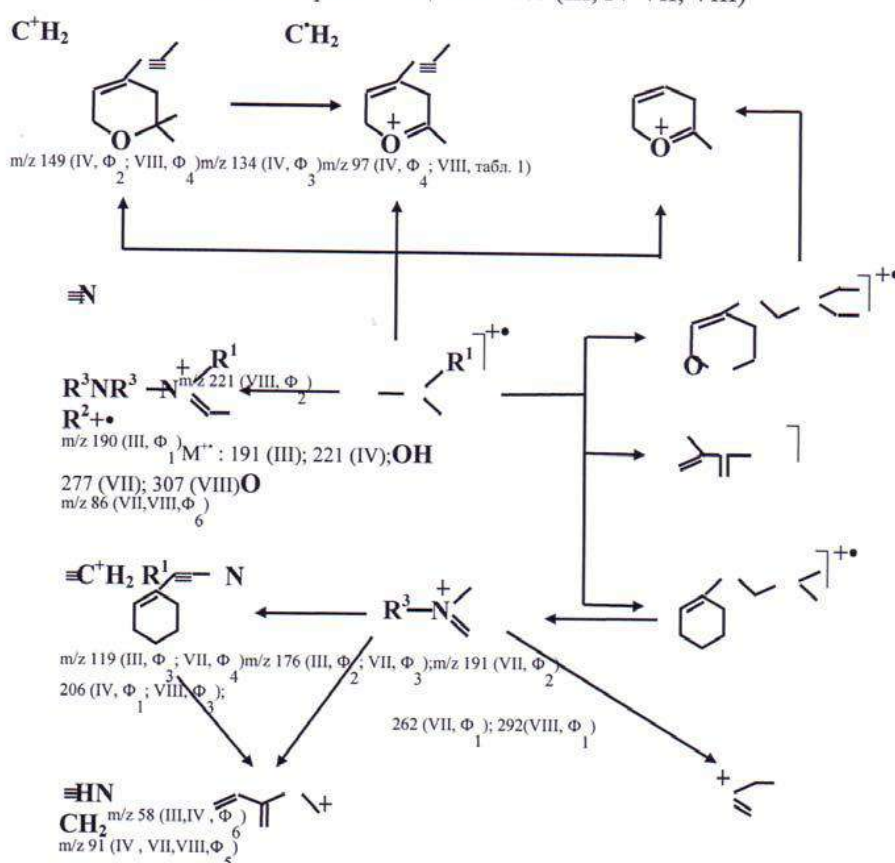
Введение метакрилата в молекулу амина (II) сильно снижает стабильность МИ к ЭИ (табл. 2). Первичные реакции распада МИ обусловлены выбросами радикала метакриловой кислоты (Φ_1 , m/z 210) и молекулы метакриловой кислоты (Φ_2 , m/z 193) аналогично амину (V), однако в меньшей степени (табл. 1,2; схема 1). Следует отметить, что в МС имеется метастабильный ион ($m^*=133,5$) подтверждающий элиминирование метакриловой кислоты из МИ ($M^+ 279m^*m/z193$). Дальнейшее направление фрагментации катион-радикала Φ_2 протекает аналогично распаду МИ амина (II). Однако, в области низких массовых чисел аналогично амину (V) наблюдается пики ионов метакриловой кислоты (Φ_6 , m/z 86) и метакрилоила (Φ_7 , m/z 69). Следует еще отметить, что самый максимальный пик в МС, повидимому соответствуют аммониевому иону $\text{CH}_2=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ и ион-радикалу пропанона ($[\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]^{+}$) m/z 58 (табл. 1).

Диэтил-N-[1-(2-метилпропеноат)циклогексил-1-пропин-2-ил]амин(VII).

В отличие от диметиламинов (V, VI), основной первичный распад МИ обусловлен выбросом метильного радикала из этильных заместителей за счет α -разрыва по отношению атома N, аналогично диэтиламинам (III, IV). В результате этого процесса образуется аммониевый ион Φ_1 (m/z 262, табл. 1,2; схема 2), пик которого в МС второй по интенсивности. Другое направление фрагментации МИ связано с элиминированием метакриловой кислоты за счет разрыва $\text{O} - \text{C}$ (у четвертичного атома C циклогексила) с переносом электронов к связи $1\text{C} - 2\text{C}$ (циклогексила) и миграцией атома H (из 2C) к кислороду. В связи с этими процессами происходит образование катион-радикала (Φ_2) диэтил-N-(циклогексинил-1-пропин-2-ил)амин(III).

Далее этот ион Φ_2 (m/z 191, табл. 1,2; схема 2) распадается аналогично амину (III) и наблюдается характеристичные ионы Φ_3 , Φ_4 , Φ_5 (m/z : 176, 119, 91). Однако в отличие от амина (III) в области низких массовых чисел в масс-спектре имеются пики ионов Φ_6 (m/z 86, катион – радикал 2-метилпропеновой кислоты), Φ_7 (m/z 69, самый максимальный пик оксония 2-метилпропенола) аналогично амином (V, VI) и иона изопропенила (m/z 41, $\text{CH}_3-\text{C}^+=\text{CH}_2$, табл.1).

Схема 2 – Фрагментация аминов (III, IV VII, VIII)



Диэтил-N-[4-(2-метилпропеноатил)-2,2-диметилтетрагидропиранил-4-пропин-2ил]амин(VIII).

Главное направление фрагментации амина (VIII) связано с отрывом из МИ CH_3 радикала ($\Phi_1, m/z$ 292). Второй важный путь распада МИ – это элиминирование метакриловой кислоты, который приводит к образованию катион-радикала амина IV ($\Phi_2, m/z$ 221, табл.1,2; схема 2). Далее в МС имеются пики ионов характерные и для аминов (IV, VII).

Таким образом, основные направления фрагментации МИ изученных производных диметил-, диэтиламинов связаны α -разрывом по отношению атома азота за исключением аминов (V, VI). В случае диметиламинов (I, II) за счет α -разрыва отщепляется атом водорода, а в случае диэтиламинов (III, IV, VII, VII) – метилный радикал. В результате этих процессов образуются стабильные аммониевые ионы, которые являются диагностическими ионами для проведения надежной идентификации аминов. Для аминов (V, VI) первичные акты распада МИ обусловлены элиминированием радикала $\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ и молекулы $\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Стабильность МИ к ЭИ аминов (I, III, V, VII), содержащие циклогексениловые или циклогексиловые радикалы выше, чем аминов (II, IV, VI, VIII), содержащие 2,2-диметил- $\Delta 4,5$ -дигидропиранил – или 2,2-диметил-тетрагидропираниловые радикалы. Введение $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ сильно дестабилизирует МИ изученных аминов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Досоян М.А., Пальмская И.А., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение. 1989, 341 с.
- 2 Кудрявцов Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. М.: Химия. 1979, 352 с.
- 3 Таран Л.А., Кешнер Т.Д. Получение блестящих никелевых покрытий в присутствии 2-окси-4,6-диметилпиримидина // Журн. прикл. химии, 1983, № 7. С. 1551-1554.
- 4 Авдеев Я.Г., Савиткин Н.И., Атанасян Т.К. Коррозионное и электрохимическое поведение железа в соляной и серной кислотах в присутствии 2-бутил-1,4-диола // Научные труды Московского педагогического гос. университета, Естественные науки. М.: Прометей. 2003. С. 351-356.
- 5 Авдеев Я.Г., Подобаев Н.И. Роль продуктов гидрирования в ингибировании ацетиленовыми соединениями кислотной коррозии железа // Коррозия: материалы, защита. 2004, № 2. С. 24-28.
- 6 Авдеев Я.Г., Подобаев Н.И. Ингибирование ацетиленовыми спиртами катодной реакции на железе в соляной кислоте в присутствии окислителей // Коррозия: материалы, защита. 2004, № 12. С. 25-27.
- 7 Lendvay-Gyorik G., Meszaros G., Lengyel B., Lendvay G. Electrochemical and quantum chemical studies on the formation of protective films by alkynols on iron // Corros. Sci., V.45, № 8. P.1685-1702.
- 8 Avdeev Ya.G. Classification of acetylene inhibitors of acid corrosion of iron on the basis of protective mechanism // Physical-Chemical Foundations of High Technologies of the XXIst Century: International Conference Dedicated to 60th Anniversary of the Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences. Moscow, May 30-June 4, 2005: Abstracts. V. 2. Moscow. Frumkin Inst. Electrochem. Russ. Acad. Sci. 2005. – P. 428.
- 9 Авторское свидетельство №1817457 СССР, от 11.10.92 г. Диалкиламинопроизводные этинилциклогексена или 2,2-диметил-4-этинил-Δ4,5-дигидропирана как ингибитора коррозии стали в кислой среде. // Гилязов Е.Г., Джакияев Г.М., Абилхайров А.И., Годовиков Н.Н.
- 10 Предпатент 3195 РК. Аминопроизводные 1-метакрилокси-1-пропилилциклогексана как блескообразователи при блестящем никелировании. // Абилхайров А.И., Гилязов Е.Г., Джакияев Г.М. –Опубл. 15.03.1996. – Бюл. № 1, 1996.
- 11 Жумагалиев С.Ж., Оразова Г.А., Буканова А.С., Сагинаев А.Т. Сравнительный анализ масс-спектров некоторых производных диэтиламина // Известия НАН РК, серия химии и технологии, 2014, № 1. С. 30-38.
- 12 Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/интерпериодика». 2001, 286 с.



**Структура и источники токсичных химических веществ
атмосферного воздуха и почвы Прикаспия**

Совместно с Букейхановым Н.Р., Сагинаевым А.Т.

Коллективная монография «Pogranicze bezpieczeństwa człowieka», Gorzów
Wlkp. - Poznań, 2014, с.157-159

Высокая степень загрязнения атмосферного воздуха и почвы токсичными химическими веществами вызывает у населения тяжелые формы гепатита, болезней органов дыхания, туберкулез и злокачественные опухоли. Загрязнение промышленными газами нарушает процессы фотосинтеза растений, ведет к деструкции хлоропласта и распаду пигментов, уменьшению общей массы зеленых растений.

В Прикаспийском регионе ежегодно добывается свыше 30 млн. тонн нефти. Нефтехимическое загрязнение почв отмечается и площади всех действующих нефтегазовых месторождений и связано с нерациональным их освоением. Разрабатываемая нефть Тенгизского месторождения отличается аномально высоким пластовым давлением (850-900 атм.), высокой концентрацией токсичного сероводорода (7,6%) и наличием в пластовых флюидах агрессивных углекислоты, меркаптанов и др. В 1985г. в результате аварии на скважине № 37 здесь в течение 400 суток в открытом фонтане было сожжено 6 млн. т нефти, 3,3 млрд. м³ газа и 600 млн. м³ сероводорода, обезжизнены большие площади почвенного покрова.

Нефтегазовые месторождения Мангышлака отличаются многопластовостью продуктивных горизонтов, площадной их неоднородностью, образованием сероводорода при закачивании в пласт морской воды для поддержания давления. Нефти Мангышлака малосернистые (0,06-0,15%) метанового типа, содержат большое количество высокомолекулярного парафина (22-27%) и асфальтосмолистых веществ (смола 10-20, асфальтенов 2-4%), застывают при температуре +36- +37°C, вызывая большие трудности при транспортировке. Парафин не токсичен для растений, но при низких температурах кристаллизуется в прочную массу, адсорбирует смолистые вещества и асфальтены, создает в профиле почвы битумные коры, пропитанные мазутом и химерагентами мощностью 10-50 см и более. Битумные коры слабо окисляются на воздухе, мало доступны микроорганизмам, поэтому медленно разлагаются в профиле отличаются высокой плотностью сложения, не проницаемы для воздуха, воды и корней растений.

По химическому составу нефти северного и северо-восточного побережья Каспийского моря относятся в основном к типу нафтенопарафиновых с повышенным содержанием смол, асфальтеновых веществ и сероводорода, характеризуются невысокой вязкостью. Количество серы достигает 2%,

смоло-асфальтеновых веществ - 6,8, силикагелевых - 48 и др. Высокое содержание смол характерно для нефтей месторождения Каратон, Косчагыл, Терень-Узьяк и др., расположенных на луговых приморских почвах. Нефти полуострова Бузачи отличаются высоким содержанием асфальтено-смолистых веществ.

В перспективе намечается освоение нефти шельфовой зоны Каспийского моря, которая как и Тенгизское месторождение, отличается большим содержанием сероводорода и смоло-асфальтеновых веществ. Необходимо однако учесть, что при любой технологической чистоте добычи нефти невозможно сохранить экологическое благополучие, т.к. на каждой стадии работ (добыча, транспортировка) происходит утечка нефти и загрязнение окружающей среды. Нефть состоит из большого количества углеводородов и высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ. Ее главными составными частями являются углерод (83-87%), водород (12-14%), кислород (1-2%), а также азот, сера, различные микроэлементы.

Загрязняющими токсичными веществами нефти являются оксид углерода, диоксид серы, сероводород, оксиды азота и углерода, фенол, аммиак и различные минеральные соли. Они оказывают ингибирующее влияние на рост и развитие растений как путем прямого воздействия нафтенных кислот, так и других углеводородов и минеральных солей. Кроме того, в сырой нефти присутствуют канцерогенные полициклические углеводороды (нафталины, ацинафтенны, флюорены, фенантрены, пирены, хризены и бензапирен), вызывающие в живом организме злокачественные опухоли. В процессе миграции в цепи почва - растение - животные ароматические углеводороды вызывают глубокие изменения в клетках мозга. Высокое содержание в почвах и воздухе нефтепромыслов бензола, ксилола, толуола вызывает вегетативные нарушения, отравляет живой организм, вызывая изменения состава крови и кроветворных органов.

Наблюдения показывают, что нефтезагрязненные почвы значительно больше прогреваются, температура их на 1-8 градус выше, чем на незагрязненных почвах и достигает летом 55-59,5. Промышленная зона всех действующих нефтепромыслов загрязнена сероводородом, меркаптанами, углеводородом, аммиаком, сернистым ангидридом и др.

Кроме того, при разработке нефтяных месторождений, для поддержания пластового давления используются каспийская, альбсеноманская, термальная воды и их смеси, закачиваемые в пласт с помощью нагнетательных скважин. На полуострове Мангышлак, например, ежегодно закачивается в пласт свыше 100 млн. м³ воды. Смешение минерализованной морской (1,3 г/л) и пластовой воды способствует развитию в нефтяных пластах сульфат-восстанавливающих бактерий, что ведет к интенсивной коррозии технологического оборудования и созданию аварийных ситуаций. Скорость коррозии оборудования при температуре воды 50-60°C достигает 0,6 мм в год. Технология добычи нефти в регионе сопряжена с очень сложными условиями парафинизации подземного и надземного оборудования, солеотложения в

призобойной зоне и коммуникациях, обводнением скважин и коррозией оборудования. Все это ведет к частому порыву труб, сбросу сырой нефти и минерализованных сточных вод на поверхность почвы и загрязнению окружающей среды.

Литература

1. Новые нефти Казахстана и их использование. Нефти Мангышлака.// Под руководством член-корреспондента АН КазССР, Н.К.Надирова. – Алма-ата: «Наука» КазССР, 1981. – с.247.
2. Экология и нефтегазовый комплекс. Монография в 5-ти томах. Диаров М.Д., Кудайкулов А.К., Мардонов Б.М. и др. – Алматы: Галым 2003. том 1. Тенгиз и Кашаган. Катострофические выбросы: реальность и перспектива. Повышение уровня Каспийского моря и его последствия. Самоочищение вод и способы ликвидации морских разливов нефти.-444с.
3. Экология и нефтегазовый комплекс, монография в 5-ти томах. Диаров М.Д., Гиладжов Е.Г., Сериков Т.П, и др. -Алматы: Галым,2003. том 3. Береговая зона Казахстанской части Каспийского моря. Влияние загрязнение воздушного бассейна на здоровье населения.-с.389.
4. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. – М.; Мир, 2005. – с.296.



УДК 665.633.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЫ АСПО С НЕФТЕПРОВОДА ТЕНГИЗ-АТЫРАУ

совместно с Д.А. Муфтаховой, А.Т. Сагинаевым, Л.Б. Ирискиной, Т.П. Сериковым

Вестник АИНГ, 2015, №1(33), С.51-54

Проблема повышения октанового числа бензинов до требуемого уровня во всем мире решается комбинированно: с одной стороны, совершенствованием технологий традиционных процессов переработки нефти - каталитического крекинга, алкилирования, изомеризации обеспечивающих получение высокооктановых компонентов топлив, с другой - применением октаноповышающих добавок и присадок [1].

Одним из основных задач в улучшении экологических характеристик автомобильных бензинов является сокращение применения бензинов, содержащих ТЭС в качестве антидетонатора. Эта задача пока решена в Японии, США и Канаде. В некоторых странах Голландии, Австрии, Дании,

Бельгии, Швейцарии, Швеции, Финляндии, Норвегии и Германии разрешено вводить этиловую жидкость только в специальные высокооктановые сорта.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60-90% другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом.

Состав вредных выбросов отработанных газов во многом зависит от химического состава и молекулярного строения производимых бензинов [2]. Известно, что экологические требования к бензинам, как и к другим топливам, постоянно ужесточаются.

В этой связи к современным сортам автомобильных бензинов предъявляются конкретные требования, выполнение которых позволяет снизить токсичности отработавших газов двигателей без всяких конструктивных изменений. Основное и главное отличие таких современных бензинов состоит в обязательном присутствии в них кислородсодержащих компонентов [3].

Сравнительно недавно был разработан [4] и уже получил широкое распространение в ряде западных стран новый вид бензина — реформулированный. Реформулированный бензин — это такой бензин, потребление которого позволяет снизить токсичность отработавших газов автомобилей как старых, так и новых моделей без всякой их переделки.

Основным модифицирующим фактором в составе бензинов с улучшенными экологическими свойствами является введение кислородсодержащих соединений (оксигенатов). Добавка таких соединений позволяет снизить выбросы оксида углерода в отработавших газах и повысить детонационную стойкость бензинов. Оксигенаты фотохимически менее активны, чем углеводороды, и, следовательно, имеют более низкую смогообразующую способность. В настоящее время, окисляя твердые углеводороды метанового ряда получают кислородсодержащие соединения, такие как, карбоновые кислоты, высшие спирты, альдегиды и др.

Повышение эксплуатационных и экологических требований к моторным топливам в условиях ухудшения качества нефтей и вовлечения в состав топлива все большего количества нефтепродуктов вторичного происхождения привело к широкому использованию присадок различного назначения. Актуальность применения топливных присадок возрастает в связи с чрезвычайно жесткими ограничениями на содержание токсичных продуктов сгорания в атмосфере. Среди таких разнообразных способов снижения токсичности отработанных газов, как совершенствование конструкции двигателя, использование каталитических конверторов, улучшение качества топлив и введение специальных присадок, именно последний способ является наиболее экономичным. Особенно эффективно сочетание использования присадок с другими методами, сокращающие вредные воздействия продуктов сгорания топлива.

Поэтому исследования по разработке способов получения кислородсодержащих добавок к бензинам (алифатические спирты, карбоновые кислоты, эфиры и др.) имеют большое значение и являются актуальными.

С целью изыскания местного парафинового сырья для получения кислородсодержащих соединений, нами проведен анализ состава производственного отхода, а именно асфальтено-смолисто-парафинового отложения (АСПО), отобранного с камеры скребка на 116 км участка нефтепровода Тенгиз-Атырау. Проба парафино-смолистых отложений представляет собой застывшую массу темного цвета с характерным запахом Тенгизской нефти, по консистенции напоминающий технический вазелин.

Таблица 1 - Физико-химическая характеристика пробы АСПО, отобранной со скребка на 116 км участка нефтепровода Тенгиз-Атырау

Проба	Т _з	ρ_4^{20} , кг/м ³	Н ₂ О, % масс	Мехприм., % масс	Хлорис- тые соли, мг/м ³	Парафин		Асфаль- тены, % масс	Селика- гелевые смолы, % масс	Выход фракций, % масс		
						% масс	Т _{пл} , °С			до 200°	до 300°	до 350°
Парафино- смолистое отложения	65	800	1,3	13,3	61,4	38,02	88	0,25	2,48	27,5	41,0	48,0
В том числе:												
Верхняя часть	68	-	-	-	-	41,56	87	0,13	2,35	-	-	-
Нижняя часть	67	—	—	—	—	37,52	90	0,18	3,6	—	—	—

Таблица 2 - Результаты определения металлов в пробе АСПО, отобранной со скребка на 116 км участка нефтепровода Тенгиз-Атырау

Наименование пробы	Навеска, г.	Зольность, % масс.	Содержание металлов			
			ванадий (V)		никель (Ni)	
			в золе %	в нефти, г/т	в золе, %	в нефти, г/т
Проба АСПО	75,3	4,098	Не обнаружено	Не обнаружено	0,0765	31,34

Исследования физико-химических свойств АСПО показали следующие результаты. В таблице 1 приведены физико-химические характеристики пробы отложения. Там же дополнительно приведены содержания парафина и асфальтено-смолистых веществ двух проб (верхней и нижней части), отделенной от слоев механических примесей и воды после отстоя в делительной воронке при температуре 80°C. Температура застывания проб высокая (66-68 °C), что указывает на высокое содержание в них парафина. При отстаивании в нижней половине делительной воронки над механическими примесями располагается более темная, обогашенная асфальтено-смолистыми веществами и пылинками механических примесей часть, а верхняя половина отстоявшегося отложения более светлая и содержит больше парафина.

Плотность пробы отложения при 80°C равна 800 кг/м³, а рассчитанная относительная плотность при 20°C равна $\rho^{20} = 0,8452$. Содержание воды в пробе при определении методом Дина и Старка составляло 1,3% масс. Содержание механических примесей высокое (13,3% масс), что составляет 133 кг на 1 тонну. Содержание парафина в пробе отложения 38% масс.

Температура плавления выделенного парафина высокая. Это обусловлено тем, что в условиях повышенной температуры грунта в летние месяцы на внутренней поверхности трубопровода могли кристаллизироваться только фракции парафина с более высокой температурой кристаллизации.

Согласно данным таблицы 2 в составе золы отложения ванадий не обнаружен, а содержание никеля составляет 0,0765% на золу, что на пересчете на массу отложения составляет 31,34 г на тонну.

Список литературы

1. Карпов С.А. Алифатические спирты как компоненты топлив для двигателей внутреннего сгорания // Химия и технология топлив и масел, 2008, №34, с.31-35.
2. Колбановский Ю.А. Некоторые вопросы создания экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей // Нефтехимия, 2002, том 42, №2, с. 154-159.
3. Карпов С.А. «Использование алифатических спиртов в качестве компонентов автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия, 2006, №12.
4. Перспективы улучшения экологических и эксплуатационных свойств моторных топлив / Стыдышенко В.Д., Лавриненко А.А., Надра Л.Е., Винокуров В.А. // Химия и технология топлив и масел, 2006, №4, с. 8-12.



ПОДБОР ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

совместно с А.Т. Сагинаевым, С.М. Жамангараевой, К.Б. Батмановым, А.К. Сундетовым

Вестник АИНГ, 2015, №3 (35), С.23-28.

Аннотация. В данной статье приводятся методики проведения и результаты лабораторных испытаний продуктов и отходов предприятий Казахстана с целью создания химических реагентов для защиты от коррозии трубопроводов системы поддержания пластового давления и нефтепромыслового оборудования. Практика показывает, что универсальных ингибиторов коррозии пригодных для применения в нефтепромысловых средах не существует. Поэтому для каждого конкретного случая следует создавать и подбирать определенный тип ингибиторов, их концентрацию, технологию с учетом коррозии и основных факторов, лимитирующих коррозионный процесс.

В лабораторных условиях проведены исследования на защитную активность полученных образцов. Найдены зависимости защитного эффекта исследуемых ингибиторов от их концентрации, а также от минерализации среды, исследована зависимость защитного действия ингибиторов от температуры нагрева воды. Во всех опытах соблюдалось соотношение агрессивных компонентов, наблюдаемое в промысловых средах.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы, реагенты, отходы, защита, эффективность.

Казахстан является одним из крупнейших мировых нефтедобывающих регионов мира. При добыче углеводородного сырья, а также внутрипромысловом сборе и транспорте водонефтяной эмульсии основными осложняющими факторами являются коррозия нефтепромыслового оборудования, отложение смол и парафинов, отложение солей, образование гидратных пробок и т.д. [1, 2]. Все эти факторы приводят к преждевременному износу дорогостоящего оборудования, трудоемким ремонтным работам и в итоге к значительным потерям нефти.

Существуют различные способы борьбы с этими факторами, однако наиболее эффективным из них является химический метод, основанный на использовании различных химических реагентов [3-5].

В настоящее время в Казахстане и странах СНГ возрастает тенденция к разработке и использованию собственных химических реагентов для борьбы с вышеперечисленными проблемами. Такой возросший интерес к

применению химических реагентов объясняется развитием химической и нефтехимической промышленности. И, как следствие этого, усиливается возможность использования полупродуктов и отходов химических производств как основное сырье для производства соответствующих ингибиторов. Широкое использование химических реагентов позволило определить основные требования к физико-химическим и технологическим параметрам реагентов, важнейшими из которых являются:

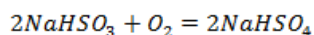
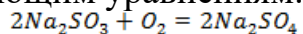
- высокая эффективность;
- совместимость с пластовыми водами;
- высокие адсорбционно-десорбционные свойства;
- малая вязкость при отрицательной температуре;
- отсутствие отрицательного воздействия;
- отсутствие отрицательного влияния на процессы переработки нефти;
- малая токсичность;
- низкая коррозионная агрессивность.

Химические предприятия Казахстана (Актауский завод пластических масс, Актауский азотно-туковый завод, Шымкентский химико-фармацевтический завод и др.) имеют полупродукты и отходы, которые позволяют при определенных технических условиях производить некоторые химические реагенты, пригодные для производства ингибиторов коррозии, солевых и парафиновых отложений. Практика показывает, что универсальных ингибиторов коррозии пригодных для применения в нефтепромысловых средах не существует. Поэтому для каждого конкретного случая следует создавать и подбирать определенный тип ингибиторов, их концентрацию, технологию с учетом коррозии и основных факторов, лимитирующих коррозионный процесс. Кроме этого, ингибиторы должны быть технологичны, обладать термостабильными свойствами, хорошо диспергироваться или растворяться в минерализованной воде, не взаимодействуя с ней, не обладать канцерогенным действием, обеспечивать высокий защитный эффект.

Отобраны пробы и образцы отдельных компонентов таких, как водные растворы аммиака, соли в виде бисульфитов и пиросульфатов, амидосульфонаты аммония, кубовый остаток и др.

В лабораторных условиях проведены исследования на защитную активность полученных образцов. Найдены зависимости защитного эффекта исследуемых ингибиторов от их концентрации, а также от минерализации среды, исследована зависимость защитного действия ингибиторов от температуры нагрева воды. Во всех опытах соблюдалось соотношение агрессивных компонентов, наблюдаемое в промысловых средах. В частности, водный раствор сульфита и бисульфита натрия (аммония), который является промежуточным продуктом сернокислотного завода в г. Актау, содержит 200-300 мг/л бисульфита и 100-150 мг/л сульфита и может быть использован как компонент антикоррозионного реагента. Механизм связывания

растворенного в воде кислорода сульфитом или бисульфитом происходит по следующим уравнениям:



В таблице 1 представлены результаты испытаний смеси сульфита и бисульфита натрия в качестве ингибитора коррозии. Испытания проводились на образцы стали марки СТ-ЗКП.

Таблица 1. Результаты ингибирующего действия сульфит-бисульфитного раствора на коррозию образцов СТ-ЗКП (продолжительность испытаний 6 час)

Соотношение морская вода:ингибитор	Температура, °C	Толщина корродированной поверхности, мм	Степень защиты, %
1 : 0	75	2,2	0
0 : 1	75	0,05	97,7
1 : 1	75	0,15	93,2
2 : 1	75	0,28	87,3
3 : 1	75	0,28	87,3

Как видно из данных таблицы 1, увеличение объема морской воды втрое мало влияет на степень защиты ингибитора.

В качестве компонента для создания антикоррозийного ингибитора нами испытан кубовый остаток моноэтаноламина (КОМ) – отход Актауского азотно-тукового завода (АТЗ). Кубовый остаток представляет собой темно-коричневую жидкость, хорошо растворимую в воде. Хроматографический анализ показал, что в его составе содержатся следующие соединения (вес. %): моноэтаноламин – 30-40, N-(2оксиэтил)этилендиамин – 15-20, зола – 3, остальное вода.

В таблице 2 приведены результаты испытаний кубового остатка как ингибирующего средства коррозии металлических образцов.

Таблица 2. Результаты ингибирующего действия кубового остатка на коррозию образцов СТ-ЗКП (температура 70 оС, продолжительность испытаний 6 час)

Состав испытываемой среды	Масса пластинок, г	Толщина корродированной поверхности, мм	Степень защиты, %
5 г Na ₂ CO ₃ + 5 мл HCl + 600 мл морской воды	0,0097	1,8	0
5 г Na ₂ CO ₃ + 5 мл HCl + 600 мл морской воды + 5 мл КОМ	0,0025	0,467	74,0
5 г Na ₂ CO ₃ + 5 мл HCl + 600 мл морской воды + 10 мл КОМ	0,0017	0,317	82,4
5 г Na ₂ CO ₃ + 5 мл HCl + 600 мл морской воды + 15 мл КОМ	0,0014	0,261	85,5
5 г Na ₂ CO ₃ + 5 мл HCl + 600 мл морской воды + 30 мл КОМ	0,0005	0,103	94,3

Как видно из таблицы 2, добавка отходов производства АТЗ, содержащую моноэтаноламин (МЭА) и его смол, значительно снижает коррозию металлических образцов. Известна способность МЭА связывать сероводород, поэтому следует ожидать таких же хороших результатов и в сероводородной среде.

В качестве ингибитора коррозии водоводов, транспортирующих морскую воду, широко используется экстракционная фосфорная кислота (ЭФК). Однако в резервуаре, где хранится морская вода ЭФК не способна предотвратить коррозию металла. Этот недостаток можно устранить путем добавки КОМ, содержащий МЭА и его смолы.

Соотношение реагентов подбирали с таким расчетом, чтобы получить ингибитор комплексного действия, способный защитить металл от кислородной и сероводородной коррозии в условиях закачки морской воды.

В таблице 3 представлены результаты испытаний защитного действия композиций на основе КОМ и ЭФК в среде сточной воды.

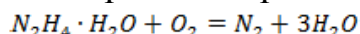
Таблица 3. Результаты испытаний защитного действия композиций на основе КОМ и ЭФК (Условия опыта 60 оС в динамике, дозировка 100 мг/л)

Ингибитор ЭФК:КОМ, об. %	Скорость коррозии, мм/год		Степень защиты, %	Примечание
	без ингибитора	с ингибитором		
1:0	1,10	0,32	71	В составе сточной воды содержатся H ₂ S – 3-5 мг/л, O ₂ – 0,8-1,3 мг/л
0:1	1,10	0,58	47	
2:0,5	1,08	0,30	72	
1:1	1,08	0,41	65	
2:1	1,08	0,37	66	
2:1,5	1,08	0,56	48	
1:2	1,08	0,67	38	

Из данных, приведенных в таблице 3 видно, что добавка КОМ не увеличивает защитного действия ЭФК стальных образцов в сточной воде.

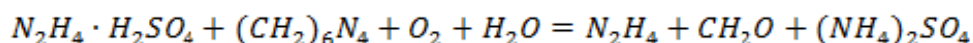
Можно отметить, что только в опыте № 3, достигнут положительный результат (степень защиты 72%).

Связывание кислорода можно производить с помощью гидрата гидразина в присутствии йода в нейтральной среде:



Однако, ядовитость и неприятный запах гидрата гидразина не позволяет его широкого применения.

Нами также испытан сульфат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Наличие в его составе агрессивной серной кислоты делает непригодным для использования в качестве ингибитора коррозии. Для нейтрализации кислоты сульфат гидразина модифицирован уротропином, который не только связывает водород, а превращается в формальдегид по следующему уравнению:



Формальдегид желателен в растворе для подавления возможной деятельности сульфатовосстанавливающих бактерий.

Для связывания серной кислоты, коррозионно-агрессивного компонента сульфата гидразина, испытывали и КОМ.

В таблице 4 представлены результаты испытаний модифицированных ингибиторов коррозии.

Таблица 4. Результаты испытаний модифицированных ингибиторов коррозии в различной среде

Среда	Т, °С	Ингибитор	Дозировка	Скорость коррозии		Степень защиты, %
				г/м ² /час	мм/год	
Морская вода	70	-	-	0,96	1,075	-
Морская вода	70	NaHSO ₃	150	0,30	0,335	69
Морская вода	70	NaHSO ₃	164	0,133	0,149	86
Морская вода	70	NaHSO ₃ + следы нефти	164	0,10	0,112	90
Морская вода	70	NaHSO ₃ +КОМ	164+170	0,083	0,093	91
Морская вода	70	NaHSO ₃ +КОМ + следы нефти	164+170	0,067	0,075	93
Сточная вода	70	-	-	0,325	0,364	-
Сточная вода	70	NaHSO ₃	132	0,10	0,112	69
Сточная вода	70	NaHSO ₃ +КОМ	128+40	0,117	0,131	64
Сточная вода	50	-	-	0,333	0,373	-
Сточная вода	50	NaHSO ₃	25	0,217	0,243	35
Сточная вода	50	NaHSO ₃	50	0,133	0,149	60
Сточная вода	50	NaHSO ₃	75	0,133	0,149	60
Сточная вода	0	NaHSO ₃	125	0,15	0,168	55
Сточная вода	5	NaHSO ₃	125	0,35	0,395	-
Сточная вода	5	NaHSO ₃ + уротропин	124+11,2	0,233	0,261	43
Сточная вода	5	NaHSO ₃ + уротропин	120+20	0,068	0,075	80
Сточная вода	5	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ + КОМ	124+76	0,033	0,037	90
Сточная вода	5	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ + КОМ	114+24	0,10	0,112	70

Как видно из таблицы 4, скорость коррозии зависит от концентрации растворенного кислорода, от состава воды, ее pH и температуры. Например, следы нефти уменьшают скорость коррозии из-за покрытия поверхности металла ниткой (опыты 4 и 6), при интенсивном перемешивании раствора увеличивается скорость растворения кислорода воздуха в растворе и соответственно растет скорость коррозии (опыт 2 – с перемешиванием, опыт 3 – без перемешивания). Бисульфит натрия и сульфат гидразина модифицированные КОМ увеличивают степень защиты от коррозии (опыты 5, 9, 18, 19). Добавка уротропина также оказывает высокие модифицирующие свойства на гидразин сульфат (опыты 16, 17).

Эмульгированные в воде масла могут быть использованы с успехом в качестве ингибитора коррозии.

В лабораторных условиях были исследованы эмульсии СМАДА водноаммиачная эмульсия трансформаторного масла.

Для приготовления эмульсии использовали твердые остатки СМАДА, которые переводили в растворимое состояние при введении водного раствора ПАВ (сульфанол, МЛ-80, ВРК) в присутствии пара. Смесь СМАДА и ПАВ в соотношении 1:1 при обработке паром образует устойчивую эмульсию. Эмульсию приготовили в морской воде, обработали паром с целью уменьшения минерализации среды и при нагревании для ускорения скорости растворения.

Эмульгированные масла особо чувствительны к избыточной жесткости воды и содержанию солей.

При закачке в скважину эмульсия разбавляется водой. Оптимальным соотношением разбавления исходной эмульсии морской водой является 1:4, при этом степень защиты соответствует 94%.

Эмульсии трансформаторного масла после очистки системы могут быть использованы без разбавления. Это довольно устойчивые растворы молочного цвета, не требуется довольно дорогостоящая операция приготовления эмульсии, обладают очень высокой степенью защиты (до 100%) из-за содержания в своем составе обессоленной воды, аммиака и моноэтаноламина.

При соприкосновении с поверхностью металла масляная эмульсия деэмульгирует и масло создает равномерную защитную пленку, предотвращая от коррозии нефтепромысловое оборудование.

Список литературы

1. Кашанцев В.Е., Гаттенбергер Ю.П., Люшин С.Ф. Предупреждение солеобразования при добыче нефти. – М.: Недра, 1985. – 215 с.
2. Батманов К.Б., Утесинов А.Н. Высокопарафинистые нефти Мангышлака. – Алматы: Дәуір, 2006. – 255 с.
3. Джаниев К.Т., Ким Д.Г. Ингибиторы коррозии металлов комплексного действия // Нефть и газ. – 2005. № 3. – С. 40-45.

4. Батманов К.Б. Применение химических реагентов в нефтедобыче // Нефть и газ. – 2006. – № 5. – С. 28-32.

5. Ишмухамедова Н.К., Сагинаев А.Т., Кульжанов Д.У., Нурпеисов Е.Т. Буровой раствор на основе промышленного реагента N-полиметилолакриламида, полимера нефтехимического синтеза // Нефтепромысловое дело. – 2012. – № 12. – С. 22-24.



УДК 621.315.592

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННЫХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ ПАРАФИНО-СМОЛИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕФТЕПРОВОДОВ

Совместно с А. Т. Сагинаевым
Журнал «Нефть и газ» - №3, 2015. – С.95-102

Выделены парафины из парафино-смолистых отложений магистральных нефтепроводов Западного Казахстана, которые могут быть использованы для получения эфирокислот, алифатических спиртов, карбоновых кислот, эфиров и др. ценных нефтехимических продуктов. Расчетным методом проведен токсикологический анализ пробы парафино-смолистых отложений на содержание селикагелевых смол, хлористых соединений и асфальтенов. Изучены влияния температуры на выход и качество эфирокислот при окислении парафина в присутствии катализатора MnO_2/Al_2O_3 до получения кислотного числа оксидата, примерно 116-120 мг КОН/г. В качестве модельного парафина был использован индивидуальный н-гексадекан. Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что смесь эфирокислот, выделенная из окисленного н-гексадекана, состоит из определенного соотношения монокарбоновых, кето-, эфирокислот и смолообразных продуктов сложно эфирного характера, что в свою очередь расширяет фронт их использования в различных направлениях.

Борьба с отложениями парафина при добыче и транспортировке нефти является одной из наиболее важных проблем в нефтяной промышленности. Как известно, парафины отрицательно влияют на реологические свойства нефти и нефтепродуктов. Они в значительных количествах содержатся также в дизельных и тяжелых топливах и выпадая в осадок в холодное время года, затрудняют работу двигателей внутреннего сгорания. Поэтому проблема вторичного использования парафино-смолистых отложений (ПСО) является актуальной задачей [1, 2].

Большая доля добываемой в Казахстане нефти является высокопарафинистой. Нам показалось интересным, использовать самих парафинов, выделенных из ПСО магистральных нефтепроводов Западного

Казахстана в решении проблем получения эфирокислот, алифатических спиртов, карбоновых кислот, эфиров и др. ценных нефтехимических продуктов и разработке на их основе депрессорных присадок [3].

В качестве сырья использовали ПСО, отобранное с камеры скребка на 116 км участка нефтепровода Тенгиз-Атырау. Исследованная нами проба представляет собой застывшую массу темного цвета, по консистенции напоминающий технический вазелин.

Расчетным методом проведен токсикологический анализ пробы парафино-смолистых отложений на содержание силикагелевых смол, хлористых соединений и асфальтенов. Индекс токсичности силикагелевых смол, хлористых соединений и асфальтенов определяли по формуле 1.

$$K_i = \frac{\lg(DL_{50})}{(S + 0.1F + C_b)} \quad (1)$$

где K_i - индекс токсичности

C_b - содержание данного вещества в общей массе отходов

i - порядковый номер данного компонента

F - коэффициент летучести данного компонента

S - коэффициент, отражающий растворимость его в воде, безразмерный.

Поставляя данные растворимости компонентов S и давления насыщенных паров F из справочника получаем индекс токсичности K_i асфальтенов (14.796), силикагелевых смол (1.491) и хлористых солей (6.024):

$$K_i \text{ асфальтены} = \frac{\lg 5000}{0.25} = \frac{3.6990}{0.25} = 14.796$$

$$K_i \text{ силикагелевые смолы} = \frac{\lg 5000}{2.48} = \frac{3.6990}{2.48} = 1.491$$

$$K_i \text{ хлористые соли} = \frac{\lg 5000}{0.614} = \frac{3.6990}{0.614} = 6.024$$

Расчетный индекс токсичности асфальтенов, силикагелевых смол и хлористых солей, класс токсичности этих компонентов и их степень опасности по DL_{50} для мышей представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Индекс токсичности асфальтенов, силикагелевых смол и хлористых солей на пробе отложения

№	Наименование компонентов	Расчетный индекс токсичности $K_1 - K_3$	Класс токсичности	Степень опасности
1	Силикагелевые смолы	1.4	II	Высоко опасные
2	Хлористые соли	6.0	III	Умеренные опасные
3	Асфальтены	14.7	IV	Мало опасные

Суммарный индекс токсичности парафино-смолистых отложений рассчитан по формуле 2 и равен 2.45, что соответствует ко второму классу токсичности, как высоко опасный для мышей (таблица 2).

$$K\sum = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i \quad (2)$$

$$K\sum = \frac{1.4 + 6.0 + 14.7}{3^2} = \frac{22.1}{9} = 2.45$$

Таблица 2 – Классификация опасности химических веществ по $ДЛ_{50}$

Расчетная величина K_i полученная на основе $ДЛ_{50}$	Класс токсичности	Степень опасности
Менее 1.3	I	Чрезвычайно опасные
От 1.3 до 3.3	II	Высоко опасные
От 3.4 до 10	III	Умеренно опасные
Более 10	IV	Малоопасные

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отобранная проба ПСО предварительно очищалась от механических примесей (ГОСТ 6370-83), воды (ГОСТ 2477-65) и серосодержащих соединений (ГОСТ Р 50802-95).

Плотность пробы отложения при 80 °С равна 800 кг/м³, а рассчитанная относительная плотность при 20 °С равна $\rho_4^{20} = 0.8452$. Содержание воды в пробе при определении методом Дина и Старка составляло 1.3% масс. Содержание механических примесей высокое (13,3% масс), что составляет 133 кг на 1 тонну. Содержание парафина в пробе отложения 38% масс.

Выделение и очищение парафинов из ПСО проводили по ГОСТу 11851-85. Твердые парафины выделяют из ПСО после их предварительной деасфальтизации и обесмоливания.

Навеску ПСО растворяют в пентане и оставляют на ночь для осаждения асфальтенов. Затем на воронке Бюхнера отфильтровывают асфальтены и остатки масляно-смолистых веществ. Далее фильтр кипятят в пентане до полного удаления из него масляно-смолистых веществ, периодически меняя пентан. Далее в масляно-смолистый раствор насыпают адсорбент и оставляют на ночь для полного поглощения адсорбентом масел и смол. После адсорбент помещают в аппарат Сокслета и в течение двух дней экстрагируют поглощенное масло пентаном. Отгоняют из масляного экстракта пентан и доводят до постоянного веса. Следующие два дня в аппарате Сокслета из адсорбента вымывают смолы спирто-бензольной смесью. Затем отгоняют спирт и бензол, смолы доводят до постоянного веса и вычисляют их процентное содержание. Одновременно фильтр с асфальтенами кипятят в бензоле, через каждый 1 час меняют бензол до тех пор, пока растворитель не станет светлым. Далее отгоняют бензол, асфальтены высушивают, доводят до постоянного веса и вычисляют их процентное содержание.

Методом низкотемпературной кристаллизации из полученных масел выделяют твердый парафин. Для этого масла растворяют в смеси ацетона и бензола. Для осаждения парафина колбу с исследуемой пробой и колбу с чистым растворителем выдерживают в течение 1 часа в криостате при минус 21 °С. Затем смесь отфильтровывают, промывают чистым ацетоно-бензольным раствором для удаления остатков масел. Воронку постепенно прогревают сначала теплой, затем горячей водой для расплавления парафина на фильтре и смывают его горячим бензолом. Далее бензол отгоняют, парафин доводят до постоянного веса, вычисляют его процентное содержание и определяют температуру плавления.

Температура плавления выделенного парафина высокая. Это обусловлено тем, что в условиях повышенной температуры грунта в летние месяцы на внутренней поверхности трубопровода могли кристаллизоваться только фракции парафина с более высокой температурой кристаллизации.

Результаты исследования химической природы ПСО позволяют заключить, что оно является смесью различных парафиновых углеводородов и может служить качественным и перспективным сырьем для исследования реакции окисления и этерификации парафинов (таблица 3). Температура застывания ПСО высокая (66 °С), что указывает на высокое содержание в них парафина.

Таблица 3 – Физико-химическая характеристика пробы отложения парафино-смолистых веществ, отобранных из нефтепровода Тенгиз – Атырау

Проба	T _{заст} , °C	ρ^{20}_4 , кг/м ³	H ₂ O, % масс	Механически е примеси, %	Хлористые соли, мг/л	Парафин		Асфальтены, % масс.	Силикагелевы е соли, % масс.
						% масс.	T _{пл} , °C		
ПСО	66	800	1.3	13.3	61.4	38.02	38	0.25	2.48

Таким образом, результаты анализа показали, что асфальтено-парафино-смолистые отложения состоят из 1.3% воды, 13.3% механической примеси, 0.25% асфальтенов, 2.48% силикагелевых смол, остальные твердые парафины, а также содержит 61.4 мг/л хлористых солей и соответствуют ко 2 классу токсичности со степенью высокоопасные.

Согласно данных таблицы 4 в составе золы отложения ванадий не обнаружен, а содержание никеля составляет 0.0765% на золу, что на пересчете на массу отложения составляет 31.34 г на тонну

Таблица 4 – Результаты определения металлов в пробе АСПО, отобранной со скребка на 116 км участка нефтепровода Тенгиз-Атырау

Наименование пробы	Навеска, г	Зольность, % масс.	Содержание металлов			
			ванадий (V)		никель (Ni)	
			в золе, %	в нефти, г/т	в золе, %	в нефти, г/т
Проба ПСО	75.3	4.098	не обнаружено	не обнаружено	0.0765	31.34

Поскольку парафин имеет широкий фракционный состав, анализ проводился с программированием температуры колонки, что дает возможность разделить компоненты смеси более четко, чем при работе в изотермических условиях и сократить продолжительность анализа. Программирование температуры велось от 100 до 300 °C.

Как видно из таблицы 5, анализируемая проба состоит из 87.9% нормальных и 12.1% изо-парафинов и представлена смесью н-алканов от декана до пентадекана. При этом около 70% от общего количества н-алканов составляют углеводороды C₁₂-C₁₇. На долю каждого из указанных углеводородов приходится в среднем по 10-12%. С дальнейшим увеличением

молекулярного веса н-алканов от C_{18} до C_{25} содержание их в смеси постепенно уменьшается.

Таблица 5 – Результаты хроматографического анализа парафинов, выделенных из ПСО

№	Компонент	Содержание в смеси, %
1	н- C_{10}	0.27
2	н- C_{11}	3.30
3	изо- C_{12}	0.44
4	н- C_{12}	8.10
5	изо- C_{13}	1.01
6	н- C_{13}	10.9
7	изо- C_{14}	1.53
8	н- C_{14}	11.9
9	изо- C_{15}	1.93
10	н- C_{15}	11.93
11	изо- C_{16}	1.97
12	н- C_{16}	10.80
13	изо- C_{17}	1.97
14	н- C_{17}	9.36
15	изо- C_{18}	1.40
16	н- C_{18}	6.86
17	изо- C_{19}	0.92
18	н- C_{19}	4.97
19	изо- C_{20}	0.62
20	н- C_{20}	3.39
21	изо- C_{21}	0.31
22	н- C_{21}	2.42
23	н- C_{22}	1.63
24	н- C_{23}	1.01
25	н- C_{24}	0.62
26	н- C_{25}	0.44
27	н- C_{26}	Следы

Следующий этап наших исследований заключается в изучении возможности применения парафинов для получения депрессорных присадок.

Известно, что существуют неполимерные вещества, обладающие в той или иной мере депрессорным действием и применяемые как депрессоры к дизельным топливам. К ним относятся сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов – этиленгликонаты, глицераты, эфиры дикарбоновых кислот и высших спиртов; высших монокарбоновых кислот и т.д. Однако мало данных о получении сложных эфиров из эфирокислот образующихся при окислении парафиновых углеводородов. Можно, предполагать, что эти сложные эфиры, возможно, будут проявлять депрессорные свойства для понижения температуры застывания нефтепродуктов (летнее, зимнее дизтопливо и т.п.) [6-8].

Нами были изучены влияния температуры на выход и качество эфирокислот при окислении парафина в присутствии катализатора MnO_2/Al_2O_3 до получения кислотного числа оксидата, примерно 116-120 мг

КОН/г. В качестве модельного парафина был использован индивидуальный *n*-гексадекан.

Окисление *n*-гексадекана проводилось на лабораторной установке. Аппаратурное оформление и принцип работы установки заключается в следующем: окислительная колонка длиной 400 мм, диаметром 35 мм изготовлена из термостойкого стекла и снабжена фильтром Шотта № 3 для равномерного распределения воздуха и создания наиболее благоприятных условий его контактирования с окисляемым сырьем. Для улавливания реакционной воды и возвращения в зону реакции неокисленных, а также окисленных легколетучих продуктов, установка снабжена ловушкой, которая соединена с отбойником, представляющим собой стеклянную трубку типа дефлегматора Вигри. Отбойник снабжен обратным холодильником. В ходе окисления в ловушке образуется два слоя: водный (нижний) и углеводородный (верхний). Углеводородный слой через гидравлический затвор непрерывно возвращается в реакционную зону. К нижней части окислительной колонки припаян кран для отбора проб по ходу реакции и слива оксидата после окончания реакции. Температура в реакторе измерялась с помощью двух термопар, гексадекан и катализатор подавали через впаянный тубус.

Продукты окисления парафина представляет собой сложную смесь кислородсодержащих соединений. Выделение этих кислородсодержащих соединений в индивидуальном виде из такой смеси представляет большие трудности. Существующие химические и физико-химические методы анализа позволяют лишь составить представление об общей характеристике смеси продуктов окисления и составляющих ее компонентов. Для разделения смеси, а также определения основных функциональных групп продуктов окисления существует ряд методов. В данном исследовании использовались общепринятые методы, применяемые в анализе продуктов окисления парафиновых углеводородов.

Для определения концентрации функциональных групп в продуктах окисления гексадекана были использованы следующие методы:

- Титрование перекисных соединений осуществляли йодометрическим методом с применением ледяной уксусной кислоты и насыщенного водного раствора йодистого калия;
- Наличие гидроксильных групп определяли ацетилированием уксусным ангидридом в присутствии пиридина и ИК-спектроскопией;
- Содержание карбонильных групп определяли оксимилированием 0,5 н солянокислым гидроксиламином при кипячении;
- Свободные карбоксильные группы определяли с помощью 5 н спиртового раствора КОН в присутствии фенофталеина на потенциометре марки РН-340;
- Эфирные группы – путем омыления щелочью при кипячении в течение двух часов в спиртовой среде.

Содержание так называемых «оксикислот» устанавливали путем их осаждения из продуктов окисления 8-кратным количеством петролейного эфира или легкого бензина с концом кипения до 90 °С.

Выделение эфирокислот осуществлялось нейтрализацией бензинового или эфирного раствора оксидата 5%-ным водным раствором Na_2CO_3 и дальнейшим расщеплением натриевых солей эфирокислот разбавленной серной кислотой.

Расфракционировка эфирокислот проводили на колонке, заполненной силикагелем марки АСК размером зерен 30-60 меш с помощью элюента бензина и 10%-ного раствора занола в бензине. Эмпирические формулы эфирокислот составляли на основании микроэлементного анализа и молекулярного веса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эфирокислоты, получаемые прямым окислением парафина являются сложной смесью компонентов с различным числом углеродных атомов в молекуле. Компоненты, входящие в состав смеси эфирокислот, очевидно, различаются по температурам плавления и кипения, растворимости в различных растворителях, способности адсорбироваться и т.д.

При окислении н-гексадекана до одинаковой величины кислотного числа оксидата температура играет основную роль, как по сокращению, так и по изменению состава окисленного гексадекана. Так, например, при низкотемпературном (130 °С) и продолжительном окислении (36 час) гексадекан, главным образом, расходуется в направлении увеличения содержания полифункциональных оксикислот и водорастворимых соединений в окисленном гексадекане. Из приведенных в таблице 6 результатов видно, что повышение температуры на 10 °С, т.е. 140 °С, резко сокращает продолжительность окисления и при сравнительно меньшем расходе гексадекана увеличивается выход целевого продукта — эфирокислот, уменьшая при этом выход полифункциональных оксикислот и водорастворимых соединений, по сравнению с окислением при 130 °С. Дальнейшее увеличение температуры (150-160 °С) вызывает переокисление эфирокислот и увеличение выхода полифункциональных оксикислот за короткое время окисления (8-8.5 час).

При температуре 140 °С и постоянстве величин других параметров окисления было изучено влияние количества катализатора на выход и качество эфирокислот. Полученные результаты приведены в таблице 7, из которой видно, что по выходам эфирокислот наилучшие результаты получаются при применении катализатора в количестве 0.5% вес. на сырье и продолжительности окисления — 13 час. Ниже и выше этого количества катализатора продолжительность окисления удлиняется, в результате чего увеличивается содержание оксикислот в оксидате. Поэтому за оптимальное количество катализатора следует принимать 0.5% вес. на сырье.

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что смесь эфирокислот, выделенная из окисленного *n*-гексадекана, состоит из определенного соотношения монокарбоновых, кето-, эфирокислот и смолообразных продуктов сложноэфирного характера, что в свою очередь расширяет фронт их использования в различных направлениях.

Таблица 6 – Зависимость выхода и качества эфирокислот от температуры

Температура, °C	Продолжительность, час	Окисленный гексадекан							Эфирокислоты		
		Функциональное число, мг КОН/г			Состав, % вес				Функциональное число, мг КОН/г		
		Кислотное	Эфирное	Карбонильное	Эфирокислоты	Оксикислоты	Неомыляемые соединения	Водорастворимые вещества	Кислотное	Эфирное	К _ч : Э _ч
130	36	120.4	169.2	112.9	23.2	14.1	57.37	5.33	198.8	156.3	1.27
140	13	119.7	168.8	116.3	25.8	10.0	58.9	5.3	204.0	202.2	1.01
150	8.5	118.9	170.9	121.4	23.5	16.2	54.2	6.1	203.0	201.1	1.01
160	8.0	116.0	169.0	113.0	23.2	18.7	50.8	7.3	204.6	202.4	1.01

Таблица 7 – Зависимость выхода и качества эфирокислот от количества катализатора

Количество катализатора, % вес на сырье	Продолжительность, час	Окисленный гексадекан							Эфирокислоты		
		Функциональное число, мг КОН/г			Состав, % вес				Функциональное число, мг КОН/г		
		Кислотное	Эфирное	Карбонильное	Эфирокислоты	Оксикислоты	Неомыляемые соединения	Водорастворимые вещества	Кислотное	Эфирное	К _ч : Э _ч
0.3	16.0	120.8	187.6	58.4	20.4	14.9	59.2	5.5	224.1	212.5	1.05
0.4	14.5	121.2	164.8	111.8	24.3	16.2	55.6	3.9	209.0	203.5	1.02
0.5	13.0	119.7	168.8	116.3	25.8	10.0	58.9	5.3	204.0	202.2	1.01
0.6	14.5	118.8	165.4	107.7	22.2	12.0	59.4	6.4	206.8	203.8	1.01

Из значения функциональных чисел вытекает, что в составе оксидата содержатся сложные эфиры, карбоновые кислоты и эфирокислоты. В общей смеси эфирокислот имеются индивидуальные эфирокислоты с числом углеродного атома в молекуле от 18 по 30. Образование эфирокислот с числом углеродных атомов больше, чем у исходного парафина объясняется тем, что в условиях жидкофазного окисления парафина эфирокислоты образуются в результате конденсации компонентов, содержащих свободные карбоксильные и гидроксильные группы в одной или в различных молекулах.

Сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов обладают в той или иной мере депрессорным действием [3, 4]. В связи с этим нами проведены испытания двух эфирокислотных фракций продуктов окисления *n*-гексадекана в качестве присадки к дизельному топливу марки Л-0,2-62, производимой АО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», влияющей на температуру застывания.

Эфирокислотные фракции продуктов окисления *n*-гексадекана (ЭКФОГ) имели следующие характеристики:

ЭКФОГ — I: $T_{кин} = 111-135$, при 8 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1.4335$

ЭКФОГ — II: $T_{кин} = 136-142$, при 8 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1.4337$

Результаты испытания ЭКФОГ I и II в качестве депрессорной присадки к дизельному топливу представлены в таблице 8. Как показано в таблице эфирокислотные фракции продуктов окисления *n*-гексадекана проявляют депрессорные свойства на температуру застывания дизельного топлива.

Таблица 8 – Результаты испытания эфирокислотной фракции продуктов окисления гексадекана (ЭКФОГ) к дизельному топливу марки Л-02-62

Наименование	Содержание присадки, % масс.	Температура застывания, °С
Дизельное топливо без присадки	-	-13
С присадкой ЭКФОГ-I	0.05	-14
	0.1	-16
С присадкой ЭКФОГ-II	0.05	-15
	0.1	-17

Как известно сложные эфиры карбоновых кислот получают обычно взаимодействием, карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов: серной кислоты, окиси цинка и других. Однако применение кислотных катализаторов, в частности окиси цинка, имеет ряд недостатков: окись цинка не полностью выделяется из реакционной смеси и загрязняет продукт реакции; кроме того, в присутствии окиси цинка удлиняется процесс этерификации: вследствие образования стойких эмульсий при промывании этерификата. Проще и с лучшими выходами осуществляется синтез сложных

эфиров моно- и дикарбоновых кислот при применении в качестве катализаторов органических ионитов. Применение ионитов в качестве катализаторов исключает необходимость отмывать этерификат от катализатора и непрореагировавшей кислоты, которая извлекается анионитом.

Этерификацию эфирокислотных фракций с этиловым спиртом проводили в присутствии катионита КУ-2 в среде бензола, нагреванием смеси при 90 °С. Конец реакции определяли по прекращению выделения воды в ловушке. После удаления при атмосферной перегонке растворителя и не прореагировавшего спирита, затем вакуумной перегонной фракционировали продуктов переэтерификации.

Фракция продукта этерификации эфирокислот с этиловым спиртом с $T_{кип}$ 122 °С при 8 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1.4408$, при содержании его в 0.1 масс. % в дизельном топливе $\lambda - 0.2 - 62$ понижало температуру застывания всего на три градуса т.е. до -16 °С.

Таким образом, результаты наших исследований [9, 10] показали, что эфирокислотные фракции продуктов окисления *n*-гексадекана проявляют депрессорные свойства и понижают температуру застывания летнего дизтоплива, но не на много. Вероятно, это связано с тем, что эти соединения имеют небольшие молекулярные массы. Как известно, депрессорные присадки должны обладать большой молекулярной массой, несколько раз превосходящей молекулярные массы тяжелых парафинов, содержащихся в топливах.

Нами будут продолжены исследования по окислению парафиновых углеводородов, выделенных из АСПО в двух направлениях: во-первых, получение других ценных нефтехимических продуктов (алифатических спиртов, моно-, ди-, окси-, оксокарбоновых кислот и их сложных эфиров) и во-вторых, этерификация эфирокислотных фракций высшими спиртами т.е. для удлинения углеродной цепи полученного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

227. Митусова Д.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2002. № 7. с. 34.
228. Сериков Т.П., Жазыков К.Т., Уразгалиев Б.У. // Вестник АИНГ. 2003. № 3-4. с. 96.
229. Е.Г. Гиладжов, Д.А.Муфтахова, А.Т.Сагинаев, Л.Б.Ирискина, Т.П.Сериков. // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Экология и нефтегазовый комплекс», посвященной 80-летию академика НАН РК М.Д.Диарова. Атырау. 2013. с. 761-764.
230. Сериков Т.П., Куанышев Б.И., Гиладжов Е.Г., Абилхаиров А.И. // Материалы международного семинара-совещания (Атырау, 19-22 февраля 2003г.) «Инновационная технология развития нефтяной и газовой промышленности». Атырау. 2003. с. 42.

231. Гилажов Е.Г., Сагинаев А.Т. // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013». Уфа. 2013. с. 89.
232. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия. 1990. 298 с.
233. Кулиев А.М. Химия и технологии присадок к маслам и топливам. Л.: Химия. 1985. 297 с.



A NEW METHOD OF DISPOSAL OF SOIL OILED

With Tuleush SERIKOV, Nuryym BUKEYHANOV

News of Science and Education №6,(30) 2015, p.66-69

Ключевые слова: Загрязненные углеводородами почвы, упрочнение, грунтовые дороги.

Keywords: hydrocarbon-contaminated soil, hardening, dirt roads.

Possibility of use of the soils polluted by hydrocarbons as construction material for hardening of dirt roads is investigated.

The increasing volume of oil and gas production in many regions of the world is interfaced to formation of the considerable areas of the oil-contaminated soils (OCS). The oil-extracting enterprises for implementation of requirements of the nature protection legislation are limited to use in generally economically expensive way of burial of the top layers of the OCS on grounds [1].

We investigated the knitting OCS properties of an oil field of firm OGPO (oil-and-gas prodaction operatpr) "Prorvanef" for the purpose of definition of possibility of their application for construction of dirt roads. It is established that OCS of wells No. 60-63 of this field contain the knitting hydrocarbonic components (KHC) ranging from 6,4 up to 24,3 masses. %. On the basis of these OCS we developed the compoundings of structures for construction of dirt roads conforming to requirements of standards CN-25-74 and Construction Norms and Regulations 3.06.03-85. The results of experiments given in tab. 1 show that physicomechanical properties of the soil strengthened by our structures not only are comparable to indicators of the known structure applied in road construction on fields of Kazakhstan, but at the same time raise a water proofness indicator twice.

For creation of the compoundings provided with sufficient stocks of raw materials we used tests of the OCS of the lower, average and top layers of the sludge collector of firm OGPO "Prorvanef" containing respectively 18,6, 17,66 and 18,0% of KHC of the gross weight of test of the OCS.

For selection of structure of compoundings No. 1-4 the following materials are used:

sandy - loam soil of the Atyrausky region with number of plasticity 5-9.

M-400 cement (a portlandcement Ust Kamenogorsk with activity 412kg/cm).
crushed stone of fraction of 5-20 mm with brand on M1200 crushing
(Mugodzharsky,
Aktyubinsk area, pit Koktas).

The results of tests given in tab. 2 and 3 showed that the soil strengthened by structures No. 1 and 2 corresponds to standards of CN 25-74, and can be used for the device of the lower layers of the bases and coverings on dirt roads of the IV-V technical category.

Structures No. 3 and 4 not only satisfy, but even surpass requirements to the soil strengthened organic knitting together with cement on CN 25-74, also are applicable for the device of the top layers of the bases and coverings of dirt roads of the III-V technical category.

Table 1 - The characteristic of physicommechanical properties of the soil strengthened by oil-contaminated soils

Structure the strengthened soil	Contents knitting the hydrocarbonic componentts in % soil	Strength at compression of water saturated samples at 20 °C, MPa	Swelling , volume %	Water saturation, volume %
known	10	0,37	2,8	7,7
The offered				
I	6.4	0.41	1.05	2.75
2	7.6	0.42	1.0	2.85
3	6.1	0.39	1.05	2.75
4	6.3	0.4	1.05	2.65
5	6.8	0.5	0.93	2.6
6	10.3	0.5	0.8	2.5
7	7,2	0,45	1,0	2,6

Table 2 - Results of test of physicomechanical properties of the soil strengthened by structures No. 1 and No. 2

A - Norm CN 25-74 for the soil strengthened by liquid bitumens, coal tars with an additive active and superficially active substances or without additive. (Date of test 13.03.2004)

Physicomechanical properties	Indicators of physicomechanical properties			
	A	The soil strengthened by oil-contaminated soils of the sludge collector of OGPO "Prorvaneft"		
	Top layers of the bases or coverings			
		layer of the sludge collector		
		top	average	lower
		COCTAB		
		№1/№2	№1/№2	№1/№2
Strength at compression of not water-saturated samples at 20 °C,	12	12,2/14,1	10,4/11,1	12,90/14,9
The same at 50 °C, kgf/cm ² not less	7	7,1/8,2	6,1/6,4	7,5/8,6
Strength at compression of water-saturated samples at 20 °C, kgf/cm ² not less	6	8,1/9,4	6,9/7,4	8,6/9,9
Swelling, volume %, no more	5	1,30/1,1	2,01/1,7	1,35/1,1
Capillary water saturation volume %	5	3,0/3,2	3,0/3,4	3,1/3,2
Frost resistance coefficient not less	0,6	0,6/0,676	0,65/0,67	0,70/0,73

The way of strengthening of dirt roads by application of oil-contaminated soils is protected by us prepatents of the Republic of Kazakhstan and recommended for use to the road-building organizations [2,3]. Together with the organization of builder of the road Real way & sonsnruclion LLP we developed eleven technological schemes of the device of the single-layer road basis 16 cm thick from sandy - loam soil of the Atyrausky region of the strengthened dirt road 1 km long and strip of 8 m wide.

Table 3 - Results of test of physicommechanical properties of the soil strengthened by structures No. 3 and 4

A - Norm CN 25-74 for the soil strengthened by liquid bitumens, coal tars with an additive of active and superficially active agents or without additive

		Indicators of physicommechanical properties				
		A		The soil strengthened by oil-contaminated soils of the sludge		
		Durability		layer of the sludge		
				top	averag	lower
		I	II	composition		
				№3/№2	№3/№2	№3/№4
13.03. 2004	Strength at compression of water-saturated samples at 20 °C, kgf/cm ² , not less	40-25	25- 15	49,3/65, 2	55,4/59 ,0	62,3/103 , 0
	The same at 50 °C, kgf/cm ² , not less	20	12	18,4/19, 7	14,0/18 7	12,3/23, 1
	Strength at stretching on a bend of water-saturated samples at 20 °C, kgf/cm ² ,	10	6	27,4/36, 2	30,8/32 ,8	34,6/57, 2
12.04.04	Frost resistance coefficient, not less	0,85	0,8	0,85/0, 86	0,85/0, 85	0,86/0,8 7
	Water saturation, volume %, no more	3	5	no more than 3		

The new way of utilization of oil-contaminated soils has the following advantages:

- a) a) the qualified use of oil-contaminated soils on oil fields for construction of intra-field dirt roads of the III-V technical category corresponding with a durability of 1-of II classes on CH-25-74.
- b) use of the available knitting hydrocarbonic component increases economic efficiency of activity of the oil and gas extraction enterprises for ensuring ecological safety of the region.

Literature

1. KUDAYKULOVA K.A., ZEMTSEVA M. B. Grounds of waste disposal of drilling - the most available method of their elimination//Industry of Kazakhstan.-2003, No. 3 (18).-page 60-63.

2. Prepatent No. 14330 PK. Structure for strengthening of dirt roads//Gilazhov E.G., Diarov M. D., Nurbauov A.T., etc. It is published 05.05.2004g., Bulletin No. 5.
3. Prepatent No. 16960 PK. Structure of strengthening of dirt roads (options).//Serikov T.P., Gilazhov E.G., Diarov M. D., etc. It is published 15.02.2006g., Bulletin No. 2A NEW METHOD OF DISPOSAL OF SOIL OILED

Summary

It is carried out research of an opportunity of application soil contaminated with hydrocarbons ground as a road-buinding material for strengthening soil roads.



НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ

Совместно с Сагинаевым А.Т., Букейхановым Н.Р.

*Сборник статей «Безопасность экологическая и техническая», Познань,
2015, с. 19-33*

Ключевые слова: н-гексадекан, эфирокислота, кетозфирокислота, парафины, депрессорные присадки.

Изучена реакция окисления н-гексадекана до получения кислотного числа оксидата примерно 1,16-1,20 мг КОН/г. Проведены испытания двух эфирокислотных фракций продуктов окисления н-гексадекана в качестве присадки, влияющей на температуру застывания к дизельному топливу марки Л-0,2-62, производимой АО АНПЗ. Эфирокислотные фракции продуктов окисления н-гексадекана проявляют депрессорные свойства на температуру застывания дизельного топлива.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема улучшения низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов является актуальной задачей. Эта проблема актуальна тем, что все большая доля добываемой в Казахстане нефти является высокопарафинистой.

Парафиновые углеводороды нормального и слаборазветвленного строения с числом атомов углерода более 12 при температуре выше 0⁰С представляют собой твердые вещества. Последние в значительных количествах содержатся в дизельных и тяжелых топливах, получаемых после нефтепереработки. При охлаждении этих топлив, особенно в зимний период

эксплуатации, углеводороды нормального строения выпадают в виде твердой фазы. Использование топлив при очень низких температурах приводит к сращиванию выпавших кристаллов в жесткий каркас, что вызывает резкое ухудшение текучести топлив. Кроме того, выпавшие кристаллы забивают топливные фильтры. Это в свою очередь ведет к остановке двигателя или пуск его становится невозможным.

Для создания дизельных и тяжелых топлив, пригодных к применению в условиях холодной климатической зоны, используют два приема: удаляют из топлив высокомолекулярные углеводороды (депарафинизация) или вводят депрессорные присадки. Разработаны различные способы удаления парафиновых углеводородов, в частности, карбамидная депарафинизация дизельных топлив, экстракция кетонаароматическими растворителями, но эти методы дорогостоящи. Кроме того, удаление парафиновых углеводородов не всегда благоприятно с позиции других свойств топлив и масел.

Часто для обеспечения требуемых низкотемпературных свойств нефтепродуктов прибегают к их разбавлению более легкими нефтяными фракциями. Однако этот путь не ведет к рациональному использованию нефтяных ресурсов, особенно, если учесть преобладающий фактор более углубленной переработки нефти.

Наиболее экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов является использование депрессорных присадок, при введении которых в топливо в малых количествах (0,05-0,1% мас.) достигается значительное снижение температуры застывания и улучшение текучести топлив.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление и этерификация жидких парафинов

Получение ценных продуктов путем окисления *n*-парафиновых углеводородов кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов получило широкое распространение в нефтехимии. Жидкофазное гетерогенное каталитическое окисление является одним из наиболее прогрессивных методов синтеза важных веществ для нефтехимических продуктов. Этим методом можно получить ценные кислородсодержащие соединения – спирты, кислоты, кетоны, оксикислоты, жиры, разнообразные мономеры и др.

Можно предполагать, что из образующихся при окислении жидкого парафина карбоновых, окси карбоновых кислот путем этерификации их со спиртами возможно получение сложноэфирных продуктов, которые проявляют депрессорные свойства к нефтям и нефтепродуктам.

В исследовании использовались парафиновые углеводороды в виде естественных смесей (жидкий парафин) керосино-газойлевой фракции (КГФ) АНПЗ товарных мангышлакских нефтей месторождения Аксаз.

При подборе жидкого парафина КГФ мангышлакских нефтей в качестве сырья для исследования реакций окисления жидких парафинов руководствовались соображениями, что мангышлакская нефть обладает большими ресурсами жидкого парафина и тем, что отсутствуют исследовательские и опытные работы по его окислению в ценные химические продукты с применением гетерогенного катализатора.

Жидкий парафин из КГФ мангышлакских нефтей м.р. Аксаз был выделен известным способом [1] путем комплексообразования с карбамидом с дальнейшим расщеплением комплекса и выделением целевого продукта.

При осуществлении комплексообразования с карбамидом применялись: разбавитель — растворитель - бензол, активатор - этиловый спирт в качестве 10% от веса карбамида. Объемное соотношение КГФ: бензол, весовое соотношение КГФ: карбамид составляли соответственно 1:1,5 и 1:4. Выделенный этим методом жидкий парафин представляет собой смесь предельных углеводородов нормального и изо-строения с примесью циклических углеводородов.

Жидкий парафин КГФ после соответствующей сернокислотной очистки имел показатели, приведенные в таблице 1.

Флюоресцентно-индикаторный метод определения группового состава очищенного жидкого парафина показал отсутствие в нем ароматических углеводородов. Средняя проба жидкого парафина была подвергнута хроматографическому исследованию с целью установления его индивидуального и углеводородного состава. Анализ проводился на хроматографе фирмы «Хитачи» с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 1,8 м, диаметром 1 мм, заполненной хромосорбом W (80-100 меш.), на которой нанесено 10% жидкой неподвижной фазы силиконового эластомера SE-30. Так как исследуемый парафин имеет широкий фракционный состав, анализ его проводился с программированием температуры колонки, что дает возможность разделить компоненты смеси более четко, чем при работе в изотермических условиях, и сократить продолжительность анализа. Программирование температуры велось от 100 до 300⁰С со скоростью 7,5⁰С/мин. В качестве газа-носителя применялся гелий, расход которого через колонку составлял 12 мл/мин при давлении на входе 1,5 атм. Объем вводимой пробы 0,5 мкл. Эффективность колонки в этих условиях составляла 1700 т.т.

Таблица 1 – Некоторые показатели жидкого парафина КГФ месторождения Аксаз

Показатели	Жидкий парафин КГФ нефти месторождения Аксаз
Средний молекулярный вес	233
Удельный вес, d_4^{20}	0,7731
Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	8,5
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4365
Содержание парафинов, % вес	99,95
Элементарный состав, % вес. С	84,92
Н	15,03
Брутто формула	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$
Фракционный состав, % вес:	-
Выкипает н.к. 245 $^{\circ}\text{C}$	10
251 $^{\circ}\text{C}$	20
258 $^{\circ}\text{C}$	30
266 $^{\circ}\text{C}$	40
274 $^{\circ}\text{C}$	50
283 $^{\circ}\text{C}$	60
293 $^{\circ}\text{C}$	70
305 $^{\circ}\text{C}$	80
323 $^{\circ}\text{C}$	90
338 $^{\circ}\text{C}$	95
348 $^{\circ}\text{C}$	97

Для количественной оценки хроматограммы были сняты отдельно, без ввода пробы базовой линии при тех же условиях, что и хроматограмма. Такая необходимость была вызвана тем, что при анализе с программированием температуры происходит увеличение улетучивания жидкой фазы с поверхности адсорбента и базовая линия соответственно имеет вид кривой, которую трудно провести, особенно в тех случаях, когда компоненты смеси недостаточно четко отделяются друг от друга. Полученная таким образом базовая линия позволила произвести качественную оценку компонентов с большой точностью. Количество каждого компонента смеси рассчитывалось по площадям пиков методом внутренней нормализации. Расчет площадей пиков производился путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты. Поправочные коэффициенты к площади пиков не вводились, так как для парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов выше C_8 они мало отличаются друг от друга и очень близки к единице.

Как видно из таблицы 2 анализируемая проба состоит из 87,9% нормальных и 12,1% *изо*-парафинов и представлена смесью *н*-алканов от декана до пентадекана. При этом около 70% от общего количества *н*-алканов

составляют углеводороды $C_{12}-C_{17}$. На долю каждого из указанных углеводородов приходится в среднем по 10-12%. С дальнейшим увеличением молекулярного веса n -алканов от C_{18} до C_{25} содержание их в смеси постепенно уменьшается.

Таким образом, результаты исследования химической природы жидкого парафина КГФ нефти месторождения Аксаз позволяют заключить, что он является смесью различных парафиновых углеводородов и может служить качественным и перспективным сырьем для исследования реакции окисления и этерификации жидких парафинов.

Таблица 2 - Результаты хроматографического анализа жидких парафинов, выделенных из КГФ нефти месторождения Аксаз

№№ пп	Компонент	Содержание в смеси, %
1	$n-C_{10}$	0,27
2	$n-C_{11}$	3,30
3	изо- C_{12}	0,44
4	$n-C_{12}$	8,10
5	изо- C_{13}	1,01
6	$n-C_{13}$	10,9
7	изо- C_{14}	1,53
8	$n-C_{14}$	11,9
9	изо- C_{15}	1,93
10	$n-C_{15}$	11,93
11	изо- C_{16}	1,97
12	$n-C_{16}$	10,80
13	изо- C_{17}	1,97
14	$n-C_{17}$	9,36
15	изо- C_{18}	1,40
16	$n-C_{18}$	6,86
17	изо- C_{19}	0,92
18	$n-C_{19}$	4,97
19	изо- C_{20}	0,62
20	$n-C_{20}$	3,39
21	изо- C_{21}	0,31
22	$n-C_{21}$	2,42
23	$n-C_{22}$	1,63
24	$n-C_{23}$	1,01
25	$n-C_{24}$	0,62
26	$n-C_{25}$	0,44
27	$n-C_{26}$	Следы

В работе в качестве модельного углеводорода был использован индивидуальный n -гексадекан с показателями: d_4^{20} - 0,7720-0,7740,

молекулярный вес 226,4, n_D^{20} - 1,4335-1,4345, температура кристаллизации – 16,5-18⁰С, температура кипения 285,5-287,5⁰С.

Окисление жидких парафинов КГФ из нефти месторождения Аксаз

Окисление *n*-парафиновых углеводородов кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов получило широкое распространение в нефтехимии. Жидкофазное гетерогенное каталитическое окисление является одним из наиболее прогрессивных методов синтеза важных веществ для нефтехимических продуктов. Этим методом можно получить ценные кислородсодержащие соединения - спирты, кислоты, кетоны, оксикислоты, эфиры, разнообразные мономеры и др. [2-14]

Окисление жидкого парафина КГФ из нефти месторождения Аксаз проводили на лабораторной установке барботажного типа, состоящей из стеклянного реактора, обратного холодильника, газовых часов, реометра, поглотителей для осушки и очистки воздуха, ловушки для улавливания унесенного воздухом углеводорода. В ходе окислительного процесса отбирались пробы для определения перекисных, карбонильных, кислотных и эфирных чисел по общепринятым методиками на универсальном иономере ЭВ-74.В качестве катализатора брали двуокись марганца MnO_2 . Для нахождения оптимальных условий окисления смеси парафиновых углеводородов КГФ нефти м.р. Аксаз с целью достижения максимального выхода карбоновых кислот и оксикислот нами было проведено исследование влияния температуры, скорости подачи воздуха, количества катализатора и длительности процесса.

При повышении температуры скорость образования эфироподобных веществ была больше, чем скорость образования кислот. Скорость образования карбонилсодержащих соединений с увеличением продолжительности окисления при разных температурах имеет тенденции к повышению, однако общее содержание их в оксидате намного меньше, чем смеси кислот и эфироподобных веществ.

Влияние температуры окисления на выход карбоновых кислот, оксикислот и их качество, показано в таблице 3, из которой видно, что наибольший выход карбоновых кислот наблюдается при температуре 140⁰С. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению выхода карбоновых кислот и возрастанию содержания высокомолекулярных продуктов с низкими качествами.

Влияние скорости подачи воздуха на выход и качество карбоновых кислот и оксикислот представлено в таблице 4.

При больших скоростях подачи воздуха более интенсивно идет образование кислот и эфироподобных веществ, а содержание карбонилсодержащих соединений в оксидате намного уменьшается.

Полученные данные показывают, что для получения карбоновых кислот с высоким выходом оптимальным значением для скорости подаваемого

воздуха является 0,5 л/час на 1 г сырья при 6 часовой продолжительности окисления. Повышение скорости подачи воздуха способствует образованию оксикислот.

Из данных, приведенных в таблице 5, вытекает, что через 6 часов окисления при количестве катализатора 0,5% на загрузку (при котором выход карбоновых кислот является максимальным), содержание в смеси оксикислот составляет всего 12,6%. При малом количестве катализатора (0,15%) через 5 часов окисления выход оксикислот достигает 70% от оксидата.

Содержание карбоновых кислот в оксидате очень сильно зависит от временного фактора. С увеличением продолжительности окисления при всех изученных условиях выход карбоновых кислот в начальный период реакции быстро растет, а затем, пройдя через максимум, почти столь же быстро падает.

Наряду с каталитическим окислением смеси жидких парафиновых углеводородов мангышлакских нефтей проводились в аналогичных условиях исследования по окислению указанного сырья в отсутствие катализатора. При этом установлено, что без катализатора, при прочих равных условиях (температура 140⁰С, скорость подачи воздуха 0,5 л/час на 1 г сырья), в течение 15 часов окисление практически не начинается. Анализ пробы, отобранной через 15 часов, показал кислотное число в мг КОН/г сырья, равное нулю.

Только через 18 часов окисления кислотное число оксидата стало равно 30 мг КОН/г сырья, в то время как в присутствии катализатора через 15 часов кислотное число оксидата достигает 133-151 мг КОН/г продукта.

Таблица 3 - Влияние температуры и продолжительности процесса окисления на выход и свойства окисленных продуктов

Температура °С	Количество воздуха л/ч	Время окисления, час	Оксидат				Карбоновые кислоты					Оксикислоты				
			Функциональные числа мг КОН/г				Функциональные числа мг КОН/г					Функциональные числа мг КОН/г				
			Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число
120	0,5	6	14	19	5	-	5	92	-	-	36	0	0	0	0	0
		10	31	58	27	-	15	93	122	29	-	0	0	0	0	0
130	0,5	6	50	86	36	-	30	120	158	38	-	5	-	-	-	-
		10	80	150	70	-	20	144	194	50	-	20	177	312	195	-
140	0,5	3	21	45	23	18,7	15	141	-	-	-	0	0	0	0	0
		6	84	158	78	20,4	50	145	210	65	18,6	12,6	125	287	162	29,7
		10	117	269	152	24	20,6	174	256	82	26,8	36,4	117	341	224	42,3
150	0,5	3	22	60	38	-	17,5	154	186	-	-	5	0	0	0	0
		6	58	206	148	-	31	166	258	92	-	21	138	368	230	-
		10	92	290	198	-	14	192	324	132	-	54,5	130	410	280	-
160	0,5	3	24	78	48	30	16,4	167	218	51	21	10	148	375	227	58
		10	83	296	252	44	8,5	199	413	214	30	81	145	425	280	70

Таблица 4 - Влияние количества подаваемого воздуха на процесс окисления смеси жидких парафинов.
Выходы окисленных продуктов и их свойства

Температура °С	Количество воздуха л/ч	Время окисления, час	Оксидат				Карбоновые кислоты					Оксикислоты				
			Функциональные числа мг КОН/г				Функциональные числа мг КОН/г					Функциональные числа мг КОН/г				
			Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	Выход к оксидату вес. %	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число
140	0,2	6	18	22	4	15	10	121	129	8	33	0	0	0	0	0
		10	39	60	21	18	21	153	210	57	-	0	0	0	0	0
140	0,33	6	56	144	58	-	31,5	140	184	44	-	3	-	-	-	-
		10	86	148	62	-	22,5	150	214	64	-	15	90	223	133	-
140	0,5	3	21	45	23	18,7	15	141	-	-	-	0	0	0	0	0
		6	84	158	78	20,4	50	145	210	65	18,6	12,6	125	287	162	29,7
		10	117	269	152	24	20,6	174	256	82	26,8	36,4	117	341	224	42,3
140	0,7	3	29	48	38	47	21	129	213	84	19	0	0	0	0	0
		6	68	120	132	59	35,6	135	239	104	33	11,4	103	302	199	35
		10	100	261	161	-	15,7	169	277	108	16	47	62	199	128	45

Таблица 5 - Свойства карбоновых оксикислот, полученных при окислении смеси жидких парафинов кислородом воздуха при 140⁰С с различным количеством катализатора

Количество MnO_2 , вес. %	Время окисления, час	Оксидат				Выход к оксидату, вес. %	Карбоновые кислоты						Выход к оксидату, вес. %	Оксикислоты					
		Функциональные числа, мг КОН /г					Функциональные числа, мг КОН /г							Функциональные числа, мг КОН /г					
		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	n_D^{20}	d_4^{20}		Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Карбонильное число	n_D^{20}	d_4^{20}
0,15	3	8	21	13	16,6	8,05	141	-	-	11,0	1,4542	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	67	120	53	17,0	34,3	145	210	65	18,6	1,4465	0,8854	6,7	125	287	162	29,7	1,4680	-
	10	107	209	102	18,1	25,3	174	256	82	26,8	1,4461	0,9937	36,9	117	341	224	42,3	1,4678	1,0670
0,5	15	145	225	80	20,3	16,6	201	308	107	44,8	1,4420	0,7810	70,0	115	463	270	44,8	1,4560	1,0056
	3	25	45	13	16,7	150,6	139	190	51	13,0	1,4535	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	84	158	78	20,4	50,0	144	222	78	18,0	1,4456	0,8579	12,6	125	354	222	43,0	1,4631	-
1	10	117	269	152	34,0	20,6	150	251	101	21,5	1,4490	0,9313	29,4	100	378	258	48,0	1,4651	1,0892
	15	134	337	203	31,9	19,3	160	269	109	24,0	1,4490	0,9389	55,4	112	394	282	62,0	1,4685	1,0640
	3	25	41	18	13,3	16,3	135	229	94	24,0	1,4531	-	-	-	-	-	-	-	-
1	6	68	124	56	21,0	36,4	142	263	121	26,0	1,4528	0,9534	10,2	96	330	234	28,0	1,4558	-
	10	105	224	119	27,0	13,6	150	281	131	12,6	1,4488	0,9215	21,7	83	356	273	32,0	1,0056	1,0670

Этерификация продуктов окисления жидких парафинов

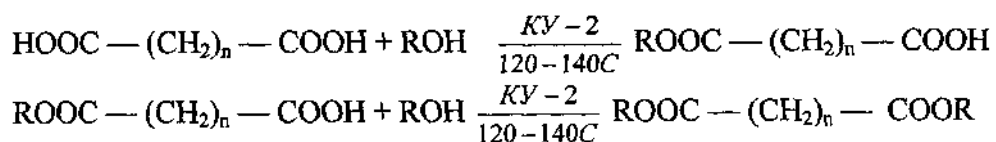
Добыча, сбор и переработка парафинистых нефтей, а также использование парафинсодержащих нефтепродуктов, осложняется потерей их подвижности при температурах окружающего воздуха. В основе потери подвижности нефтей и нефтепродуктов лежат процессы кристаллизации твердых углеводородов и их структурообразование. Наиболее простым способом повышения подвижности парафинистых нефтей и нефтепродуктов является использование депрессорных присадок [10, 11, 15-17].

Как известно, к неполимерным веществам, применяемым как депрессоры, относятся, во-первых, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и многоатомных спиртов: $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCR}$ — этиленгликонаты, $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OOCR})\text{CH}_2\text{OOCR}$ глицераты, $(\text{RCOOCH}_2)_4\text{C}$ — эфиры пентаэритрита, $\text{BCOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ - эфиры дикарбоновых кислот и высших спиртов; высших монокарбоновых кислот, пентаэритрита и дикарбоновых кислот. Можно предположить, что из образующихся при окислении жидкого парафина карбоновых, оксикарбоновых кислот путем этерификации их со спиртами возможно получение сложноэфирных продуктов, которые проявляют депрессорные свойства к нефтепродуктам.

Сложные эфиры карбоновых кислот получают обычно взаимодействием карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов: серной кислоты, окиси цинка и других. Однако применение кислотных катализаторов в частности окиси цинка, имеет ряд недостатков: окись цинка неполностью выделяется из реакционной смеси и загрязняет продукт реакции; кроме того, в присутствии окиси цинка удлиняется процесс этерификации: вследствие образования стойких эмульсий при промывании этерификата. Проще и с лучшими выходами осуществляется синтез сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот при применении в качестве катализаторов органических ионитов.

Сложные эфиры карбоновых кислот получают обычно взаимодействием карбоновых кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов: серной кислоты, окиси цинка и других. Однако применение кислотных катализаторов в частности окиси цинка, имеет ряд недостатков: окись цинка неполностью выделяется из реакционной смеси и загрязняет продукт реакции; кроме того, в присутствии окиси цинка удлиняется процесс этерификации: вследствие образования стойких эмульсий при промывании этерификата. Проще и с лучшими выходами осуществляется синтез сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот при применении в качестве катализаторов органических ионитов.

Реакция этерификации дикарбоновых кислот спиртами с образованием эфиров протекает по следующей схеме:



В присутствии катионита синтезирован ряд эфиров адипиновой и себаценовой кислот и различных спиртов: изоамилового, н-гексилового, н-гептилового, н-октилового, 2-этилгексилового, н-нонилового и н-децилового. Кроме того, был получен пентаэритритовый эфир смеси синтетических жирных кислот.

Применение ионитов [18] в качестве катализаторов исключает необходимость отмывать этерификат от катализатора и непрореагировавшей кислоты, которая извлекается анионитом.

Замена обычных кислотных катализаторов ионообменными смолами позволяет значительно сократить продолжительность реакции, исключить такие трудоемкие процессы, как промывка водой этерификата и его сушка, способствует уменьшению потерь органической кислоты и обеспечивает высокий выход. Кроме того, иониты, применяемые в реакции этерификации, можно использовать многократно - они легко регенерируются.

Этерификацию продуктов окисления жидких парафинов со следующими показателями: кислотное число 144 мг, эфирное число 78 мг, число омыления 222 мг, карбонильное число 18 мг КОН/г проводили взаимодействием с абсолютированным этиловым спиртом в присутствии катализатора КУ-2 в среде сухого бензола нагреванием до 100-110⁰С до прекращения выделения о воды на аппарате Дина-Старка.

По окончании реакции отфильтровывали катализатор, отгоняли непрореагировавший этиловый спирт и растворитель — бензол. Строение полученного светлого вязкого вещества устанавливали с помощью ИК-спектроскопии. В спектрах с большой интенсивностью выявлены полосы с частотой поглощения в области 3400 и 1100, 1230, 1730, 1380 и 1450 см⁻¹, характеризующие соответственно гидроксильную, карбонильную, эфирную, алкильную и метиленовую группы, что говорит о принадлежности этих веществ к классу сложных оксисилколовых эфиров жидкого парафина.

Проведенные лабораторные испытания этерификации этиловым спиртом оксидата жидкого парафина, показали, что происходит незначительный эффект изменения температуры застывания по отношению к дизельному топливу марки Л-0,2-62, производимому ТОО «АНПЗ», в пределах 1-2⁰С.

Вероятно, это связано с тем, что эти соединения имеют небольшие молекулярные массы. Как известно из литературы, депрессорные присадки должны обладать большой молекулярной массой, которая в несколько раз превосходит молекулярные массы наиболее тяжелых парафинов содержащихся в топливах.

Поэтому следовало продолжение исследованию по разработке депрессорных и сложноэфирных продуктов окисления парафиновых

углеводородов в двух направлениях: во-первых, получать эфирыкислоты и их сложноэфирные производные из высокомолекулярных парафиновых углеводородов (твердых парафинов и из олигомеров олефиновых полимеров), во-вторых этерификацию эфирыкислотных фракций нужно вести с высшими спиртами, т.е. с более длинными углеродными цепями.

Реакция окисления твердых парафинов и этерификация продуктов окисления

Механизм окисления высокомолекулярных парафиновых углеводородов в жидкой фазе молекулярным кислородом довольно сложен и представляет собой совокупность большого числа макроскопических стадий, протекающих как параллельно, так и последовательно и зависящих в значительной степени от внешних условий. Реакция окисления полимеров включает те же элементарные стадии, что и окисление низкомолекулярных парафиновых углеводородов. Однако, специфика полимерного состояния значительно изменяет вклад отдельных стадий в общий процесс.

При умеренных температурах, ниже 200⁰С, практически весь кислород, вступающий в реакцию с полимером, проходит через стадию образования гидроперексинных групп, так как длина кинетических цепей обычно достаточно велика, и образование кислородсодержащих продуктов на стадии обрыва цепи можно не учитывать [19]. В работе [20] показано, что около 50% кислородсодержащих продуктов может быть отмыто от окисленного полипропилена спиртом.

По вопросу изучения механизма процесса окисления низкомолекулярных полимеров олефинов проведено большое количество работ, но до настоящего времени он остается до конца не решенным, хотя в этой области и достигнуты большие успехи. Нами для исследования выбраны твердый промышленный парафин с температурой плавления 45⁰С, индивидуальные н-парафиновые углеводороды состава C₁₅-C₂₄ с чистотой 99,5% производства Новочеркасского завода синтетических продуктов, а также относящиеся к твердым парафинам низкомолекулярных отход производства полиэтилена, так называемый «Воск», и низкомолекулярный отход производства полипропилена — атактический полимер «Атактика».

Окисление выбранных твердых парафинов проводилось в следующих условиях: в качестве катализатора брали двуокись марганца MnO₂, скорость подаваемого воздуха 0 5 л/час на 1 г сырья при количестве катализатора 0,5% на загрузку. Окисление проводили в течение 6 часов при 140⁰С в растворе гептана, нонана.

Этерификацию[21] продуктов окисления твердого парафина, «Воска» и «Атактики» проводили с этиловым спиртом в среде бензола в присутствии катализатора КУ-2 в течение 4 часов при 90⁰С в стеклянной колбе, снабженной ловушкой Дина-Старка, при перемешивании.

Таким образом, в результате этерификации продуктов окисления твердого парафина, «Воска» и «Атактики» по данным ИК-

спектроскопических исследований можно предположить, что в молекулах этих высокомолекулярных соединений образуются сложноэфирные функциональные группы, поэтому их можно рассматривать, как сополимеры этилена или пропилена с винилацетатом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные нами высокомолекулярные композиционные соединения имеют в своем составе сложноэфирные группы, их можно рассматривать подобно как сополимеры этилена с этилацетатом при этерификации с этиловым спиртом продуктов окисления твердого парафина и «Воска» (низкомолекулярный полиэтилен) и как сополимеры пропилена с этилацетатом в случае «Атактики» (низкомолекулярный полипропилен). Многие депрессорные присадки, понижающие температуру застывания дизтоплива, имеют в своем составе сложноэфирные группы [15, 17, 22-25], поэтому можно предполагать, что синтезированные нами соединения могут проявить депрессорные свойства на температуру застывания нефтепродуктов.

Для испытания нами выбрано летнее дизельное топливо ЛД-0,2, выпускаемое ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Синтезированные продукты нами зашифрованы следующим образом:

4. Этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления твердого промышленного парафина – «П».

5. Этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления низкомолекулярного полиэтилена – Воск.

6. Этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления низкомолекулярного полипропилена – «Атактика».

Лабораторные испытания депрессорных свойств проводили в лаборатории технологии транспортировки нефти Атырауского Института нефти и газа по методике [39-42]. Результаты испытаний представлены в таблице 6.

Как видно из таблицы 6, разработанные нами депрессорные присадки дают положительный эффект на температуру застывания летнего дизтоплива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ», при содержании их в дизтопливе от 0,1-0,5%. Среди них более эффективные депрессорные свойства показывает депрессатор «Атактика». Это можно объяснить предположением, что «Атактика» - низкомолекулярный полипропилен, содержащий сложноэфирные ацетатные группы, имеющий большой молекулярный вес и хорошо растворяющееся в дизтопливе из-за разветвленной структуры [26] действует, как сополимер пропилена с винилацетатом, с другой стороны, также можно предположить из-за малого содержания сложноэфирных групп в «Атактике» температура застывания дизтоплива не очень низкая. Несмотря на это, результаты наших исследований показывают, что можно рекомендовать «Атактику», как депрессатор, понижающий температуру застывания летнего

дизтоплива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ», который намного улучшает качества летнего дизтоплива ЛД-0,2 (ТУ 38.001355-99). Кроме того, для создания депрессорной присадки не требуется дорогое сырье, так как атактический полипропилен является отходом производства полипропилена, первичные спирт, такие как этиловый спирт, очень доступны, кроме того, технология получения депрессора очень проста: 1. Реакция окисления проводится в присутствии доступных марганцевых катализаторов; 2. Реакция этерификации также не требует дорогих катализаторов.

Таблица 6 – Результаты испытаний депрессорных свойств синтезированных соединений на температуру застывания летнего дизельного топлива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ»

№№	Название депрессорных присадок	Содержание присадки в дизтопливе, % масс.	Температура, °С		
			помутнения	начала кристаллизации	застывания
1.	Без присадок	0	+8	+4	-1,5
2.	Атактика	0,01	+7	+3	-2
	Атактика	0,1	+5	+3	-4
	Атактика	0,2	+5	+1,5	-4
	Атактика	0,5	+5	+2	-4
3.	Воск	0,01	+7	+3	-2
	Воск	0,1	+8	+4	-2
	Воск	0,5	+5	+1,5	-4
4.	П	0,01	+8	+4	-1
	П	0,1	+7	+3	-2
	П	0,5	+5	+1,5	-4

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры и количества катализатора на выход и качество эфирокислот при окислении н-гексадекана в присутствии гетерогенного катализатора на основе окиси марганца, нанесенного на окись алюминия. Результаты проведенных исследований позволяют считать оптимальным следующий режим окисления гексадекана в эфирокислоты: температура 140 °С, количество катализатора - 0,5% вес. на сырьё, скорость подачи воздуха 180 л/час на 1 г сырья, глубина окисления до получения оксида с кислотным числом 116,2 — 121,4 мг КОН/г.

2. Лабораторные исследования показали, что при добавке 0,05-0,1 вес. % эфирокислотных фракций продуктов окисления гексадекана и его сложных этиловых эфиров к дизельному топливу они проявляют

депрессорные свойства и понижают температуру застывания дизельного топлива марки ЛД-0,2-62 до -16°C .

3. Выделены жидкие парафины методом карбамидной депарафинизации из дизельного дистиллята нефти Аксаз, фракции 200-320 $^{\circ}\text{C}$, с выходом 46,2% на дистиллят (2,55% на нефть), n_D^{20} 1,4412, М 226, температура застывания 8 $^{\circ}\text{C}$. Установлено, что оптимальным условием реакции жидкофазного окисления смеси парафиновых углеводородов мангышлакских нефтей (месторождение Аксаз) в присутствии катализатора 0,5% вес. на загрузку, количество подаваемого воздуха 0,5 л/час на 1 л сырья и продолжительность реакции 6 часов. При этом выход карбоновых кислот составляет 50% (вес.) к оксидату.

4. Проведена реакция окисления промышленных твердых парафинов (твердый парафин, «Воск» - низкомолекулярный отход производства полиэтилена, «Атактика» - низкомолекулярный отход производства полипропилена в растворе смеси нонана и гептана в присутствии 0,5% вес. катализатора MnO_2 , воздухом со скоростью 90 л/час на 1 г сырья в течение 6 часов.

5. Реакция этерификации продуктов окисления твердых парафинов (парафин, «Воск», «Атактика») проведена с этиловым спиртом в среде смеси нонана и бензола в присутствии катализатора КУ-2 при 110-115 $^{\circ}\text{C}$ до прекращения выделения воды. В результате лабораторных испытаний установлено, что этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления твердых парафинов (парафин, «Воск», «Атактика») проявляют депрессорные свойства на температуру застывания летнего дизельного топлива ЛД-0,2, выпускаемого Атырауским нефтеперерабатывающим заводом по ТУ 38.001355-99.

6. Результаты проведенных исследований показывают, что следует продолжить исследования по разработке депрессорных присадок к нефтепродуктам на основе эфирокислотных и сложноэфирных продуктов окисления парафиновых углеводородов в двух направлениях: во-первых, нужно совершенствовать полученные эфирокислоты и их сложноэфирные производные из высокомолекулярных парафиновых углеводородов (твердых парафинов и из олигомеров олефиновых полимеров); во-вторых, этерификацию эфирокислотных фракций нужно вести с высшими спиртами, т.е. с более длинными углеродными цепями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент № 4797134 США. Присадка к бензину и дизельному топливу. МКИ С 10. М 1/14, с 10 М 1/22 Оpubл. 10.01.89.
2. Фрейдин Б.Г., О механизме образования эфиров при окислении парафиновых углеводородов // Журнал прикладной химии, 1963, т. 36, № 5, с. 1101-1105.

3. Цысковский В.К., Фрейдин Б.Г. *Катализированное окисление н-тетрадекана в жидкой фазе* // В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, Изд. АН КазССР, 1963, с. 438-444.
4. Перченко А.А., Котельников Б.П. Марченко М.А. *Окисление смеси твердого и жидкого нефтяных парафинов до кислот* // Химия и технология топлив и масел, 1964, № 2, с. 22-27.
5. Авт. свид. № 159507, кл. С 11 120, 11, 1962.. Бюлл. изобр. 1964, № 1, 12..
6. Зейналов В.К., Ахундов А.А., Кязимов Б.А. *К вопросу увеличения выхода товарной фракции жирных кислот $C_7 - C_9$, получаемой окислением парафинов* // Азербайдж. химический журнал, 1963, № 6, с. 17-21.
7. Игонин П.Г., Свиткин В.В., Митрофанов М.Г. *Влияние способа окисления жидкого парафина на выход и качество получаемых жирных кислот* // Маслобойно-жировая промышленность, 1962, № 11, 20-23.
8. Тютюнников Б.Н., Перченко А.А.. *Об ускорении окисления парафина добавкой $Mn-K$ -солей жирных кислот* // Химия и технология топлив масел, 1965, № 5, с. 27-29.
9. Сериков Т.П., Куанышев Б.И., Гиладжов Е.Г., Абилхаиров А.И. // Материалы международного семинара-совещания «Инновационная технология развития нефтяной и газовой промышленности». Атырау, 2003. – с. 42—43.
10. Кулиев А.М. *Химия и технологии присадок к маслам и топливам*. Л.: Химия, 1985, с. 296-297.
11. Агаев С.Г., Гуров Ю.П., Землянский Е.О. *Фазовые переходы и структурообразование в модельных системах твердых углеводородов и депрессорных присадок* // Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, № 9, с. 37-43.
12. Сагинаев А.Т., Кокымбаева Г.Ж. *Окисление парафиновых углеводородов нефти с целью получения кислородсодержащих продуктов* // Материалы Международной научной конференции молодых ученых, магистрантов, студентов «XIII Сатпаевские чтения», Павлодар, 2013, с. 84-87.
13. Гиладжов Е.Г., Сагинаев А.Т., Сериков Т.П. *Окисление парафиновых углеводородов нефти* // Материалы Международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии», Алматы, 2013, с. 200-203.
14. Гиладжов Е.Г., Сагинаев А.Т., Сериков Т.П. *Окисление жидких парафинов керосино-газойлевой фракции нефти месторождения Аксаз* // Тезисы докл. Международной школы-семинара «Инновационные технологии и исследования, направленные на развитие зеленой энергетики и глубокую переработку продукции», Усть-Каменогорск, 2013, с.69.
15. Агаев С.А., Глазунов А.М.. *Сложноэфирные депрессорные присадки для дизельных топлив* // Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, № 10, с. 32-36.

16. Спиркин А.Г., Бельдий О.М., Ткачев И.И. *Влияние химического строения присадок на противоизносные свойства газоконденсатных дизельных топлив* // Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, № 12, с. 27-29.
17. Митусова Д.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. и др. *Присадки к современным дизельным топливам* // Нефтепереработка и нефтехимия, 2002, № 7, с. 34-38.
18. Eur. Pat. Appl. 479953, 1992;.С.А. - 1992. - V. 117.- 194989g.
19. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. *Антиокислительная стабилизация полимеров*. М.: Химия, 1986. 256 с.
20. Киряшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // ДАН СССР, 1975, т. 200, № 6, с. 23-64.
21. Гиладжов Е.Г., Сагинаев А.Т. *Сложные эфиры парафиновых углеводородов как потенциальные депрессаторы дизельного топлива* // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013», Уфа, 2013, с. 89-90.
22. Сайфуллин Н.Р., Махов А.Ф., Салихов Р.Ф. и др. *Перспективы развития производства зимних дизельных топлив в АО «Ново-Уфимский НПЗ»* // Нефтепереработка и нефтехимия, 1996, № 7-8, с. 12-14.
23. Иванов В.И., Храпов В.С., Душечкин А.П. и др. *Сополимеры этилена с алкилметанрилатами как депрессорные присадки к дизельному топливу* // ХИТТИМ, 1981, № 11, с. 41-45.
24. Башкатова С.Т., Голубенко Ю.С., Винокуров В.А. и др. *Композиционная депрессорная присадка к дизельным топливам* // ХИТТИМ, 2001, № 3, с. 27.
25. Иванов Б.Н., Харлампиди Х.Э. *Способ получения низкозастывающих дизельных топлив и сырья для жидких парафинов* // ХИТТИМ, 2000, № 6, с. 40-43.
26. Фремель Т.В., Тертерян Р.А., Иванов В.И. и др. *Исследование механизма действия депрессорных присадок на основе сополимеров этилена винилацетатом* // Нефтехимия, 2000, № 6, с. 834-839



Влияние техногенных отходов на почву Казахстанской части Прикаспия

Совместно с САГИНАЕВ Аманжаном, БУКЕЙХАНОВ Нурумом, СЕРИКОВ
Тулеушом

*Pragmatyzm w społecznej odpowiedzialności przedsiębiorstw monografia Gorzów
Wlkp. - Poznań, 2016, с.288-291*

Ключевые слова: Экология, почва, загрязнения, Казахстан, нефть, газ, Каспийское море

В статье описаны основные экологические проблемы почвы при
добыче нефти и газа в Казахстанской части Прикаспия

Экологические проблемы бассейна Каспийского моря стали
предметом тревоги не только населения и государственных структур пяти
Прикаспийских стран, но и мировой общественности, международных
организаций.

В работе [1] опубликованы некоторые результаты исследований
процессов опустынивания казахстанской части Прикаспия. Исследована
территория 2-х областей Казахстана - Атырауской и Мангистауской,
расположенных в береговой зоне Каспия. Комплексный анализ
экологического состояния показал, что наиболее действенным фактором
опустынивания является антропогенная реорганизация экосистем региона.
Установлено, что типы и степень антропогенного опустынивания находятся в
прямой зависимости от характера, специализации и продолжительности
хозяйственного воздействия. Аканбаев И.К. и Фаизов К.Ш. об охране
почв нефтегазовых месторождений Казахстана [2] отмечают, что общая
площадь нефтезагрязненных почв на территориях Прикаспийской
низменности и Мангышлака достигает 200 тыс. га. В этих почвах необратимо
изменяются химические, физико-химические и водно-физические свойства,
нарушается деятельность почвенных микроорганизмов и окислительно-
восстановительный потенциал. Показано, что в загрязненных почвах
возрастают засоление, рН среды и щелочность, а также содержание свинца,
цинка, бария, стронция и других тяжелых металлов. Загрязняющие
токсичные вещества нефти оказывают ингибирующее влияние на рост и
развитие растений, их компоненты содержат канцерогенные полициклические
углеводороды (нафталины, аценафтенy, пирены и др.). Восстановление
природных свойств нефтезагрязненных почв зависит от проведения
мелиорации.

Проведены [3] основные исследования и определены уровни
загрязненности почвогрунтов в Атырауской, Мангистауской и
Актюбинской областях на месторождениях Грядовое, Бесболек,
Каратайкыз; площадях Бегайдар, Северный Каражанбас, Комсомольское,
Тенге, Акжар, Каратобе и участке Северный. Как показали результаты
мониторинговых исследований в районах нефтедобычи, наиболее

уязвимыми к воздействию являются почвенные экосистемы. Так, на участке Бегайдар содержание нефтепродуктов в почвенных пробах, отобранных в местах разлива, достигает 4,8-101,0 г/кг, на месторождении Грядовое - 1000 мг/кг (1,0 г/кг). На нефтепромыслах Бесболек и Каратайкыз, в устьях ряда скважин, а также на расстоянии до 10 м выявлены очаги нефтяного загрязнения почвогрунтов, где содержание нефтепродуктов в образцах почв на глубине 0-10 см. колеблется от 1,6 до 153,7 г/кг. На территории 16 законсервированных и ликвидированных скважин месторождения Комсомольское в почвенном покрове на глубине 0-20 или 20-40 см. концентрация нефтепродуктов составляет 10,2-82,4 г/кг. Содержание нефтепродуктов на месторождениях Актюбинской области составляет 1,56-2,00 г/кг. На территории участка Северный обнаружено и обследовано состояние 23 законсервированных скважин. У устьевых участках 10 скважин содержание нефтепродуктов достигает 10,0-39,0 г/кг. Сделан вывод, что на территории Западного Казахстана наблюдается значительное загрязнение почвогрунтов нефтепродуктами.

Рассмотрены [4] проблемы загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами, которые являются основными техногенными загрязнителями в местах добычи и транспортировки. По своим последствиям нефтяные загрязнения очень опасны для Каспийского моря. В настоящее время уровень загрязнения морской воды в районах, прилегающих к Мангистауской области, достигает 10-13 ПДК. Общая площадь земель, занятая нефтяными загрязнениями, составляет 194 тыс. га. Описаны основные пути химических и биологических превращений углеводородов в воде и почве. В результате совокупности описанных реакций, включающих физико-химическую деструкцию и биологические превращения, нефть и нефтепродукты в окружающей среде трансформируются в более простые соединения углерода - углекислый газ, оксисоединения и карбоновые кислоты. Небольшая часть наиболее высокомолекулярных фракций нефти остается в виде смоло- и асфальтообразных продуктов, которые в силу своей твердости, низкой растворимости и летучести представляют наибольшую угрозу для окружающей среды.

Рассмотрен [5] комплекс вопросов по охране окружающей среды, связанных с добычей и переработкой нефти в Приэмбинском районе Западно-Казахстанского региона. Исследования [6] показали, что глубина нефтехимического загрязнения почв на месторождениях изменяется в пределах 22-82 см. и достигает на старейших промыслах мощности 5-10 м., в том числе битумная кора 25-50 см. Кроме того, при разливе бурового шлама происходит погребение исходных почв и формирование специфических техногенных почв, в которых отмечается высокое содержание бария, серебра и цинка. Исследованиями на семи нефтяных месторождениях (Тенгиз, Каратон, Косчагыл, Сагыз, Кульсары, Доссор, Досмухамбетинское) с помощью инфракрасной спектроскопии установлено, что под воздействием спонтанной

микрофлоры нефть, разлитая на поверхности почвы, претерпевает определенные изменения в сторону осоления и утяжеления состава.

Таким образом, очагом техногенного загрязнения считается весь Приэмбинский район, где бурение, обработка скважин и добыча продолжаются уже более 70 лет. Предлагается комплексный подход, который заключается во всестороннем дальнейшем изучении взаимосвязей всех компонентов геосистемы и их изменения под влиянием техногенных воздействий в подготовке статистической информации о дальнейшем развитии региона, особенно о новых районах освоения месторождений нефти и газа.

Литература

1. Диаров М.Д. Экология и нефтегазовый комплекс. Т. 9. Алматы, 2011, 541 с.
2. Аканбаев И. К., Фаизов К. Ш. Охрана почв нефтегазовых месторождений Казахстана// Проблемы экологии АПК и охрана окружающей среды: Матер. 2-й Междунар. науч.-техн. конф. - Алматы: РНИ «Бастау».- 1998. -с. 111-113.
3. Ужкенова А Т. Загрязнение нефтепродуктами почвенных экосистем// Перспективы устойчивого развития экосистем Прикаспийского региона: Матер. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, 29-30 июня 2004 г.Алматы: КазНУ, 2004. - с. 67-69.
4. Фаизов К. Ш., Ахметова Л. К., Топалова А. С. Оценка влияния нефтехимического загрязнения на почвенный покров Прикаспия// Гидрометеорология и экология. – 2004, №3.-с. 151-161.
5. Кушимова А. Оценка степени влияния нефтегазодобычи на экологическое состояние геоморфосистем// Поиск -1997, № 1.-с. 45-54.
6. Ауэзова О. Н., Асанбаев И. К.Нефтехимическое загрязнение Прикаспийского региона и возможность его утилизации микроорганизмами// Проблемы освоения пустынь. – 2002, № 2.- с.3-5.



ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАФИНО – СМОЛИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С УЧАСТКА 116 км НЕФТЕПРОВОДА «ТЕНГИЗ – АТЫРАУ»

Совместно с Сагинаевым А.Т. и Букейхановым Н.Р.

*Монография «Последствия производственных процессов» - Познань, 2016,
с.51-54*

Ключевые слова: парафины, смол, силикагель, асфальтены, токсичность

*Изучена токсикологическая характеристика парафино-смолистых
отложений на линий нефтепровода «Тенгиз-Атырау»*

В Прикаспийском регионе антропогенно-техногенное воздействие на природную среду осуществляется по следующим основным направлениям: а) динамическая нагрузка на автодорогах в связи с развитием инфраструктуры в нефтедобычи; б) химическое загрязнение в промышленных зонах населенных пунктов и их окрестностях; в) нефтяное загрязнение на нефтепромыслах; г) засоление, имеющее здесь широчайшее развитие и провоцируемое промышленным и сельскохозяйственным освоением региона.

Содержание нефтепродуктов в почве на участках нефтепромыслов и вблизи них составляет обычно 1-6 реже до 10 г/кг, в отдельных пробах - 13-18-30 г/кг. В поверхностных водах, визуальное “чистых”, содержание нефтепродуктов достигает 0,6-4,6 мг/л, в том числе в плесах р. Эмбы 0,8-1,2 мг/л. В долине р. Эмбы отмечено также загрязнение почвы нефтепродуктами в количестве до 1-7 г/кг. В районах нефтегазовых месторождений даже слабое загрязнение почвы углеводородами приводит к снижению количества микроорганизмов, которые играют основную роль в процессе самоочищения почвы от загрязнения. Большие поступления сероводорода в почву ведут к резкому увеличению численности аэробных и спорообразующих микроорганизмов, что неблагоприятно действует на растительный покров [1].

Борьба с отложениями парафина при добыче и транспортировке парафинистой нефти является одной из наиболее важных проблем в нефтяной промышленности. Существующие представления о механизме формирования смоло-парафиновых отложений не едины. Причины выпадения парафина из нефти, вероятно, заключаются в уменьшении растворимости парафина за счет снижения температуры нефти при отдаче тепла в окружающую среду, а также в результате разгазирования. Присутствующие в нефти механические примеси в значительной мере интенсифицируют рост парафиновых гранул и увеличивают скорость

образования парафиновых отложений. Отложения парафина обусловлены двумя совершенно различными механизмами, один из которых связан с выпадением парафина из нефти, а другой относится к осаждению уже выпавшего парафина на поверхности труб. Кристаллы парафина, взвешанные в потоке нефти решающей роли в формировании отложений не играют. Парафин не оседает на стенки из раствора, он зарождается на стенке. Возникший кристалл растет, питаясь из протекающего мимо потока нефти [2]. Парафинизация трубопроводов является молекулярным процессом и происходит с теплообменом. Отложение парафина на внутренних поверхностях труб образуются в результате пересыщенности раствора парафином во время соприкосновения его с холодными стенками труб [3]. Трубопровод, уложенный во влажных грунтах, запарафинивается во много раз быстрее, чем в сухих грунтах. Степень парафинизации связана также с особенностями теплового режима трубопровода.

Нами проведен анализ физико-химических характеристики асфальто-парафино-смолистых отложений (АСПО), отобранных с камеры скребка на 116 км участка нефтепровода Тенгиз – Атырау. Исследованная нами проба представляет собой застывшую массу темного цвета с характерным запахом Тенгизской нефти, по консистенции напоминающий технический вазелин. Результаты исследования состава пробы приведены в таблице 1.

Затем нами расчетным методом проведен токсикологический анализ пробы АСПО на содержание селикагелевых смол, хлористых соединений и асфальтенов, по известной методике [4, 5].

Индекс токсичности селикагелевых смол, хлористых соединений и асфальтенов определяли по формуле 1.

$$K_1 = \frac{\lg(DI_{50})}{(S + 0.1F + C_b)} \quad (1)$$

где K_1 - индекс токсичности

C_b - содержание данного вещества в общей массе отходов

Ig - порядковый номер данного компонента

F - коэффициент летучести данного компонента

S - коэффициент, отражающий растворимость его в воде, безразмерный.

Таблица 1 - Физико - химическая характеристика пробы отложения парафино-смолистых веществ отобранных со скребкана 116км участка нефтепровода Тенгиз – Атырау

Проба	T _s , °C	$\rho_{4,20}^{20}$, кг/м ³	H ₂ O, % масс	Механически е примеси, %	Хлористые соли, мг/л	Парафин		Асфальтены, % масс.	Силикагелевы е соли, %
						% масс.	T _{пл} , °C		
АСПО	66	800	1,3	13,3	61,4	38,02	88	0,25	2,48
Верхняя часть	68	-	-	-	-	41,56	87	0,13	2,35
Нижняя часть	67	-	-	-	-	37,52	90	0,18	3,6

Поставляя данные растворимости компонентов S и давления насыщенных паров F из справочника [4] получаем индекс токсичности K_i асфальтенов (14,796), силикагелевых смол (1,491) и хлористых солей (6,024):

$$K_i \text{ асфальтены} = \frac{\lg 5000}{0,25} = \frac{3,6990}{0,25} = 14,796$$

$$K_i \text{ силикагелевые смолы} = \frac{\lg 5000}{2,48} = \frac{3,6990}{2,48} = 1,491$$

$$K_i \text{ хлористые соли} = \frac{\lg 5000}{0,614} = \frac{3,6990}{0,614} = 6,024$$

Расчетный индекс токсичности асфальтенов, силикагелевых смол и хлористых солей, класс токсичности этих компонентов и их степень опасности по ДЛ₅₀ для мышей представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Индекс токсичности асфальтенов, силикагелевых смол и хлористых солей на пробе отложения

№	Наименование компонентов	Расчетный индекс токсичности $K_1 - K_3$	Класс токсичности	Степень опасности
1	Силикагелевые смолы	1,4	II	Высоко опасные
2	Хлористые соли	6,0	III	Умеренные опасные
3	Асфальтены	14,7	IV	Мало опасные

Суммарный индекс токсичности парафино-смолистых отложений рассчитан по формуле 2 и равен 2,45, что соответствует ко второму классу токсичности, как высоко опасный для мышей (таблица 3).

$$K \Sigma = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i \quad (2)$$

$$K \Sigma = \frac{1,4 + 6,0 + 14,7}{3^2} = \frac{22,1}{9} = 2,45$$

Таблица 3 - Классификация опасности химических веществ по ДЛ₅₀

Расчетная величина K_1 полученная на основе ДЛ ₅₀	Класс токсичности	Степень опасности
Менее 1,3	I	Чрезвычайно опасные
От 1,3 до 3,3	II	Высокоопасные
От 3,4 до 10	III	Умеренно опасные
Более 10	IV	Малоопасные

Таким образом, результаты анализа показали, что асфальтено-парафино-смолистые отложения состоят из 1,3% воды, 13,3% механической примеси, 0,25% асфальтенов, 2,48% силикагелевых смол, остальные твердые парафины, а также содержит 61,4 мг/л хлористых солей и соответствуют ко 2 классу токсичности со степенью высокоопасные.

Список литературы

1. Гилязов Е.Г., Диаров М.Д. Муликов Р.Р. Экология и нефтегазовый комплекс. Том 4. Состояние и меры оздоровления природной среды северного побережья Каспийского моря и северной части Атырауской области. Алматы: Гылым, 2003, 820 с.

2. Тронов В. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1970, 192 с.
3. Надиров Н.К., Тугунов О.М, Брот Р.А, Уразгалиев Б.У. Трубопроводный транспорт вязких нефтей, Алма-Ата: Наука, 1985, 264 с.
4. Гиладжов Е.Г. Экологическая экспертиза промышленных отходов. – Атырау: АИНГ МОН РК, 2004, 50 с.
5. Методическая рекомендация по определению класса токсичности промышленных отходов и классификатор токсичных промышленных отходов. Алматы: МЭ и БР РК, 1993.



УДК 665.772

УТИЛИЗАЦИЯ АСФАЛЬТО-СМОЛИСТО-ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

совместно с Сагинаевым А.Т., Сериковым Т.П.

Eurasian Scientific Association, February 2017, № 2 (24), С.88-92

Аннотация. Были проанализированы основные подходы к утилизации асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО), которые образуются во время добычи, транспортировки и хранения нефти. Установлено, что при термическом крекинге АСПО можно получить дополнительное количество светлых нефтепродуктов. Было показано, что парафиновые углеводороды могут быть извлечены из АСПО и использованы в качестве сырья для получения депрессорных присадок.

Ключевые слова: асфальто-смолисто-парафиновые отложения, экстракция, термический крекинг, эфирокислоты, депрессорные присадки

Введение.

В процессе эксплуатации нефтедобывающих скважин при понижении давления, сопровождающегося разгазированием нефти, происходит резкое уменьшение растворимости в ней парафинов, асфальтенов и смолистых веществ, что ведет к осаждению их поверхности добывающего оборудования. При перекачке и хранении нефти на внутренних стенках труб и резервуаров также могут образовываться асфальто-смолисто-парафиновые отложения (АСПО). Поэтому периодически, в среднем один раз в год– полтора года, приходится чистить забитые шламом технологические оборудования, трубы и резервуары.

Неоднородность составов АСПО на местах их формирования, а также влияние на процесс их образования многочисленных факторов

(температура, контактирование с поверхностью труб или резервуаров) обусловили разработку для борьбы с этими отложениями множества разнообразных способов: механических, термических, физических, химических, микробиологических [1-6]. Однако все эти методы неэкономичны и не достаточно эффективны. Более того, при их реализации из труб выпаривается на землю от нескольких сотен до десятков тысяч килограмм шламов [7]. После очистки оборудования отложения выбрасываются в ямы и уничтожаются путем сжигания, загрязняя воздушный бассейн или закапываются, создавая пожарную опасность.

Анализ состава АСПО, представленного в различных источниках информации [8-10], а также отложений отобранных на предприятии НГДУ «Доссормунайгаз», показал, что АСПО могут содержать до 40 мас. % механических примесей, от 12 до 80 мас. % парафиновых углеводородов с температурой плавления 65-87 °С, до 12 мас. % смолистых соединений и 42 мас. % асфальтенов, а также до 19 мас. % воды.

Значительное содержание высокомолекулярных твердых парафинов в отходах нефтедобычи, которые можно использовать в качестве компонентов смазок, защитных восков и т.д., обуславливает необходимость изыскания эффективных способов применения АСПО в качестве вторичных сырьевых ресурсов.

На данный момент АСПО в основном принимают для получения органоминерального гидроизоляционного материала в производстве мастик и консервационных смазок, в технологии брикетирования [11-13].

Однако если АСПО подвергать термическому крекингу, то можно получить дополнительное количество светлых нефтепродуктов, т.е. это позволит расширить сферу использования АСПО.

Кроме того, если из АСПО выделить парафиновую массу, из нее можно получить различные нефтехимические продукты, например, спирты, кислоты, эфирокислоты, сложные эфиры и т.д.

Экспериментальная часть.

Объектом исследования служили АСПО, отобранные на нефтепроводе «Узень-Самара».

Исследованная нами проба представляет собой застывшую массу темного цвета, по консистенции напоминающий технический вазелин.

Отобранная проба АСПО предварительно очищалась от механических примесей (ГОСТ 6370-83), воды (ГОСТ 2477-65) и серосодержащих соединений (ГОСТ Р 50802-95). Плотность пробы отложения при 20 °С равна 800 кг/м³, за рассчитанная относительная плотность при 20 °С равна $\rho_4^{20} = 0,8452$. Содержание воды в пробе при определении методом Дина и Старка составляло 1,3% масс. Содержание механических примесей высокое (13,3% масс), что составляет 133 кг на 1 тонну. Содержание парафина в пробе отложения 38% масс.

Выделение и очищение парафинов из АСПО проводили по ГОСТ 11851-85. Твердые парафины выделяли из АСПО после их предварительной деасфальтизации и обесмоливания.

Температура застывания АСПО высокая (66 °С), что указывает на высокое содержание в них парафина и церезина.

Результаты исследования химической природы АСПО позволяют заключить, что оно является смесью различных парафиновых углеводородов и может служить качественным и перспективным сырьем для исследования реакции окисления и этерификации парафинов.

Таким образом, результаты анализа показали, что АСПО состоят из 1,3% воды, 13,3% механической примеси, 0,25% асфальтенов, 2,48% силикагелевых смол, остальные твердые парафины, а также содержит 61,4 мг/л хлористых солей.

В таблице 1 приведены физико-химические характеристики пробы отложения АСПО.

Таблица 1. Физико-химическая характеристика пробы АСПО, отобранной из нефтепровода «Узень-Самара»

Проба	T _{заст} , °С	ρ_{4}^{20} , кг/м ³	H ₂ O, % масс	Механические примеси, %	Хлористые соли, мг/л	Парафин		Асфальтены, % масс.	Силикагелевые соли, % масс.
						% масс.	T _{тв} , °С		
АСПО	66	800	1,3	13,3	61,4	38,02	67	0,25	2,48

Очищенные от механических примесей и воды АСПО помещали в автоклав, нагревали при температуре 450-500 °С в течение 30 мин. Образовавшийся газ собрали в газометре. Жидкие продукты слили в токе азота. В составе газа определены непредельные углеводороды, что свидетельствует о протекании крекинга парафина. Жидкие продукты после очистки подвергали хромато-масс-спектрометрическому анализу. Анализ показал, что в продуктах реакции присутствуют предельные и непредельные алифатические углеводороды, ациклические и ароматические углеводороды, а также кислородсодержащие органические соединения. Вероятно, последние образовались в результате окисления парафинов кислородом воздуха. В таблице 2 приводится фракционный состав жидкого продукта, полученного в результате термического крекинга АСПО.

Таблица 2. Фракционный состав жидкого продукта, полученного термическим крекингом АСПО

Температура, °С	Выход (%)		Показатель преломления (n_D^{20})
	фракции	суммарный	
н.к.-62	2,3	2,3	1,4200
62-70	2,2	4,5	
70-85	2,6	7,1	
85-100	2,2	9,3	
100-120	4,0	13,3	
120-130	4,0	17,3	
130-140	4,0	21,3	
140-150	4,0	25,3	
150-160	5,0	30,3	
160-170	2,0	32,3	
170-180	7,0	39,3	
180-190	3,7	43,0	1,4505
190-200	3,1	46,1	
200-210	4,2	50,3	
210-220	2,0	52,3	
220-230	3,5	55,8	
230-240	3,5	59,3	
240-250	1,7	61,0	1,3670
250-260	2,0	63,0	
260-270	3,3	66,3	
270-280	1,0	67,3	
280-290	2,0	69,3	
290-300	2,0	71,3	
300-310	2,0	73,3	
310-320	3,5	76,8	
320-330	1,5	78,3	
330-340	1,5	79,8	
340-350	5,5	85,3	
350-360	8,0	93,3	

Результаты показали, что из твердого продукта АСПО можно получить 79,9% светлого нефтепродукта, из них 39,3% фракции до 180 °С, 16,3% фракции 180-240 °С и 24,3% фракции 240-350 °С.

Температуру застывания суммарного жидкого продукта, полученного после термической обработки АСПО, определяли на автоматическом комбинированном анализаторе точки застывания и помутнения НСР – 852 Walter Herzog GmbH (Германия) она равна -52 °С.

Это означает, что при закачивании этого продукта обратно в нефтепровод реология прокачиваемой нефти не изменится и на всей протяженности нефтепровода АСПО вновь не образуются.

Выделение парафиновой массы осуществляли методом экстракции из АСПО, предварительно обезвоженных путем выпаривания при температуре 200 °С в течение 4 ч. Принципиальная схема разделения АСПО представлена на рис. 1.

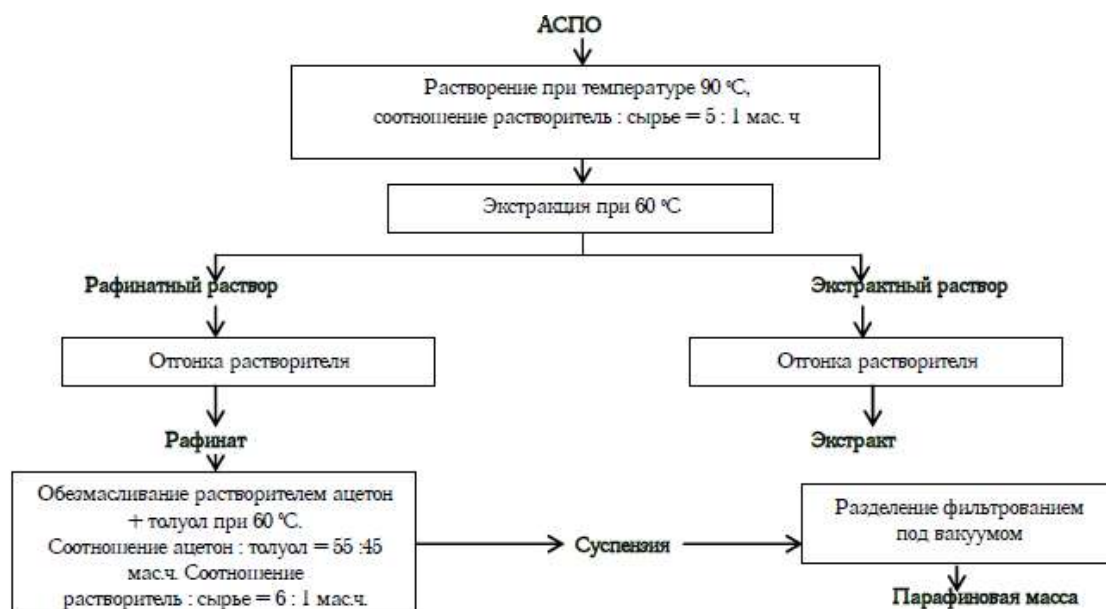


Рисунок 1. Схема разделения асфальто-смолисто-парафиновых отложений

На первой стадии разделения АСПО в качестве растворителя использованы N-метилпирролидон, N-метилпирролидон + 5% изопропиловый спирт и N-метилпирролидон + 5% тетрахлорэтилен. Результаты разделения АСПО показаны на рисунке 2.

Согласно данным, представленным на рисунке 2, выход парафиновой массы возрастает при введении в N-метилпирролидон малых доз соэкстрагентов. При этом лучший результат достигается при использовании в качестве соэкстрагента изопропилового спирта.

Температура плавления парафиновой массы в зависимости от состава экстрагента может изменяться в интервале от 66,2 до 69,5 °С, что может быть применено при получении парафинсодержащих составов с определенными свойствами.

Показатель преломления парафиновой массы, содержащим соэкстрагент ниже, чем при разделении N-метилпирролидона без соэкстрагента. А для показателя преломления экстрактов наблюдается обратная зависимость. Это свидетельствует о том, что присутствие в N-метилпирролидоне изопропилового спирта или тетрахлорэтилена улучшает селективность разделения.

Следующим этапом исследования является получение эфирокислот путем окисления парафиновой массы с последующей этерификацией. Окислению подвергали н-гексадекан в присутствии гетерогенного катализатора на основе окиси марганца, нанесенного на окись алюминия.

Из данных таблицы 3 следует, что при окислении гексадекана до одинаковой величины кислотного числа оксидата температура играет основную роль как по сокращению, так и по изменению состава окисленного гексадекана. Так, например, при низкотемпературном (130 °С) и продолжительном окислении (36 ч.) гексадекан, главным образом, расходуется в направлении увеличения содержания полифункциональных

оксикислот и водорастворимых соединений в окисленном гексадекане. Повышение температуры на 10 °С резко сокращает продолжительность окисления и при сравнительно меньшем расходе гексадекана увеличивается выход целевого продукта — эфирокислоты, уменьшая при этом выход полифункциональных оксикислот и водорастворимых соединений, по сравнению с окислением при 130 °С. Дальнейшее увеличение температуры (150-160 °С) вызывает переокисление эфирокислот и увеличение выхода полифункциональных оксикислот за короткое время окисления (8-8,5 ч.). Исходя из вышеизложенного за оптимальную температуру окисления гексадекана в эфирокислоты следует принимать 140 °С. При этой температуре и постоянстве величин других параметров окисления было изучено влияние количества катализатора на выход и качество эфирокислот. Полученные результаты приведены в таблице 4, из которой видно, что по выходам эфирокислот наилучшие результаты получаются при применении катализатора в количестве 0,5% вес. на сырье и продолжительности окисления - 13 час. Ниже и выше этого количества катализатора продолжительность окисления удлиняется, в результате чего увеличивается содержание оксикислот в оксидате. Поэтому за оптимальное количество катализатора следует принимать 0,5% вес. на сырье.

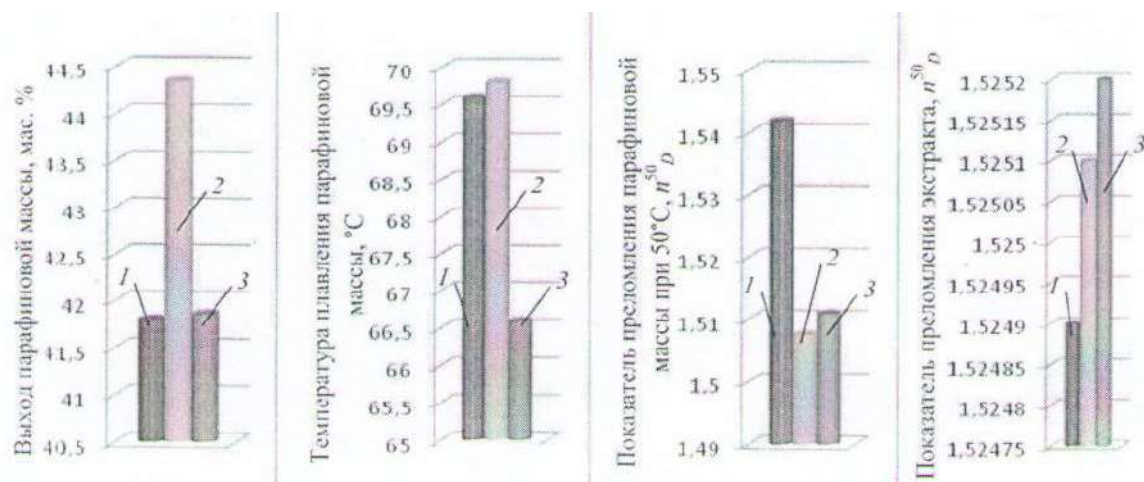


Рисунок 2. Показатели разделения асфальто-смолисто-парафиновых отложений

1 – растворитель N-метилпирролидон; 2 – растворитель N-метилпирролидон + 5% изопропилового спирта; 3 – растворитель N-метилпирролидон + 5% тетрахлорэтилена

Проведены испытания двух эфирокислотных фракций продуктов окисления н-гексадекана в качестве присадки, влияющей на температуру застывания, к дизельному топливу марки Л-0,2-62, производимой АО АНПЗ.

Эфирокислотные фракции продуктов окисления н-гексадекана (ЭКФОГ) имели следующие характеристики:

ЭКФОГ — I: $T_{\text{кип}} = 111-135$, при 8 мм. рт. ст., $n_D^{20}=1,4335$

ЭКФОГ — II: $T_{\text{кип}} = 136-142$, при 8 мм. рт. ст., $n_D^{20}=1,4337$

Результаты испытания ЭКФОГ I и II в качестве депрессорной присадки к дизельному топливу представлены в таблице 5.

Как показано в таблице 5, эфирокислотные фракции продуктов окисления н-гексадекана проявляют депрессорные свойства на температуру застывания дизельного топлива.

Таблица 3. Зависимость выхода и качества эфирокислот от температуры

Условия окисления: загрузка – 200г, скорость подачи воздуха – 180 л/час, количество катализатора – 0,5% вес. на сырье

Температура, °С	Продолжительность, час	Окисленный гексадекан							Эфирокислоты		
		Функциональное число, мг КОН/г			Состав, % вес				Функциональное число, мг КОН/г		
		Кислотное	Эфирное	Карбонильное	Эфирокислоты	Окислоты	Неомыляемая	Водорастворимая	Кислотное	Эфирное	$\frac{K_z}{\Sigma}$
130	36	120,4	169,2	112,9	23,2	14,1	57,37	5,33	198,8	156,3	1,27
140	13	119,7	168,8	116,3	25,8	10,0	58,9	5,3	204,0	202,2	1,01
150	8,5	118,9	170,9	121,4	23,5	16,2	54,2	6,1	203,0	201,1	1,01
160	8,0	116,0	169,0	113,0	23,2	18,7	50,8	7,3	204,6	202,4	1,01

Таблица 4. Зависимость выхода и качества эфирокислот от количества катализатора

Условия окисления: загрузка – 200 г, скорость подачи воздуха – 180 л/час, температура – 140 °С

Кол-во катализатора, % вес на сырье	Продолжительность, час	Окисленный гексадекан							Эфирокислоты		
		Функциональное число, мг КОН/г			Состав, % вес				Функциональное число, мг КОН/г		
		Кислотное	Эфирное	Карбонильное	Эфирокислоты	Окислоты	Неомыляемая	Водорастворимая	Кислотное	Эфирное	$\frac{K_z}{\Sigma}$
0,3	16,0	120,8	187,6	58,4	20,4	14,9	59,2	5,5	224,1	212,5	1,05
0,4	14,5	121,2	164,8	111,8	24,3	16,2	55,6	3,9	209,0	203,5	1,02
0,5	13	119,7	168,8	116,3	25,8	10,0	58,9	5,3	204,0	202,2	1,01
0,6	14,5	118,8	165,4	107,7	22,2	12,0	59,4	6,4	206,8	203,8	1,01

Таблица 5. Результаты испытания эфирокислотной фракции продуктов окисления гексадекана (ЭКФОГ) к дизельному топливу марки Л-02-62

Наименование	Содержание присадки, % масс.	Температура застывания, °С
Дизельное топливо без присадки	-	-13
с присадкой ЭКФОГ-I	0,05	-14
	0,1	-16
с присадкой ЭКФОГ-II	0,05	-15
	0,1	-17

Заключение

1. Проведен термический крекинг АСПО в автоклаве при температуре 450-500 °С в течение 30 мин. Полученный жидкий продукт имеет выход 79,9% с температурой застывания -52 °С.
2. Фракционный состав жидкого продукта следующий: 39,3% фракции н.к.-180 °С, 16,3% фракции 180-240 °С и 24,3% фракции 240-350 °С.
3. Введение в N-метилпирролидон малых добавок терахлорэтилена и изопропилового спирта улучшает селективные и изменяет растворяющие свойства экстрагента.
4. Изучено влияние температуры и количества катализатора на выход и качество эфирокислот при окислении н-гексадекана в присутствии гетерогенного катализатора на основе окиси марганца, нанесенного на окись алюминия.
5. Установлено, что этерифицированные этиловым спиртом продукты окисления проявляют депрессорные свойства на температуру застывания летнего дизельного топлива ЛД-0,2, выпускаемого Атырауским нефтеперерабатывающим заводом по ТУ 38.001355-99.

Литература:

1. Бабалян Г. Борьба с отложениями парафина / Г. Бабалян. – М.: Наука, 1972. – 325 с.
2. Головкин С.Н. Эффективность применения растворителей в добыче нефти / С.Н. Головкин, Ю.В. Шамрай, В.И. Гусев, С.Ф. Люшин, В.А. Рагулин, В.Ф. Новиков // Нефтепромысловое дело. – 1984. – № 17(89). – С. 66-70.
3. Мамедов Т.М. Добыча нефти с применением углеводородных растворителей / Т.М. Мамедов. – М.: Наука, 1984. – 152 с.
4. Лисин Ю.В. Химические реагенты в трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов / Ю.В. Лисин, Б. Н. Мастобаев, А.М. Шаммазов, Э.М. Мовсум-заде – СПб.: Недра, 2012. – 358 с.
5. Состав для удаления АСПО: пат. 2320695 РФ / А.Г. Перекупка, Т.В. Пензева. – 2008.
6. Состав для удаления АСПО и гидрофобизации призабойной зоны пласта: пат. 2307860 РФ / В.А. Волков, В.Г. Беякова, А.Н. Турапин. – 2008.
7. Мухамедьянова А.Х. исследование возможности использования парафиновых отложений в качестве сырья парафино-восковой композиции / А.Х. Мухамедьянова, Р.Г. Нигматуллин, Р.Г. Теляшев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1994. – № 10. – С. 21-22.
8. Барская Е.Е. Состав высокомолекулярных парафинов АСПО / Е.Е. Барская, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова // Материалы V Междунар. конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005». Нижнекамск: ФЭН. – 2005. – С.115-117.

9. Люшин С.Ф. О влиянии состава твердых углеводородов при формировании парафиновых отложений / С.Ф. Люшин, Р.Р. Иксанова // Борьба с отложениями парафина. М.: Недра. – 1970. – 114 с.
10. Гиладов Е.Г. Физико-химические характеристики пробы АСПО с нефтепровода Тенгиз–Атырау / Е.Г. Гиладов, Д.А. Муфтахова, А.Т. Сагинаев, Л.Б. Ирискина, Т.П. Сериков // Сб. материалов Междунар. научно-практ. конф. «Экология и нефтегазовый комплекс». Атырау. – 2013. – С. 761-764.
11. Состав для консервации металлических изделий, преимущественно нефтепромыслового оборудования, при межоперационном хранении и перевозке: пат. 2255102 РФ, МПК7 C09D 195/00, C09 D 5/20 / Т.А. Сюр, В.В. Семенов, А.В. Каторгина; заявка № 2004107196/04, заявл. 10.03.04; опубл. 27. 06.05.
12. Ручкина О.И. Ресурсосберегающие технологии безопасной утилизации твердых отходов нефтедобычи / О.И. Ручкина, А.Г. Мелехин // Пермский гос. тех. ун-т [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://sibirinvest.u/doc/section41.pdf>.
13. Гидроизоляционное покрытие: пат. 2301206 РФ, МПК7 C04B 26/26 / Я.И. Вайсман, В.Н. Коротаев, Т.В. Воронкова, Д.С. Белозеров; заявка № 2005137675/03; заявл. 02.12.05; опубл. 20.06.07



УДК 665.633.2

Гиладов Е.Г.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТИЛ-ТРЕТ-АМИЛОВОГО ЭФИРА И ЭТИНИЛЦИКЛОГЕСАНОЛА НА ПОВЫШЕНИЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

Вестник КазНАЕН, №3-4, 2017. -С. 33-36

Проблема повышения октанового числа бензинов до требуемого уровня во всем мире решается комбинированно: с одной стороны, совершенствованием технологий традиционных процессов переработки нефти – каталитического крекинга, алкилирования, изомеризации, обеспечивающих получение высокооктановых компонентов топлив, с другой, применением октаноповышающих добавок и присадок.

Одной из основных задач в улучшении экологических характеристик автомобильных бензинов является сокращение применения бензинов, содержащих тетраэтилсвинец (ТЭС) в качестве антидетонатора. Эта задача пока решена в Японии, США и Канаде. В некоторых странах: Голландии, Австрии, Дании, Бельгии, Швейцарии, Швеции, Финляндии, Норвегии и

Германии разрешено вводить этиловую жидкость только в специальные высокооктановые сорта.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60-90% другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом. Кроме того, в этом случае возможно поддержание состава топливно-воздушной смеси, близкое к стехиометрическому, что обеспечивает такие оптимальные характеристики бензина, как плотность, вязкость, испаряемость, углеводородный состав, которые практически не влияют на токсичность отходящих газов. Но отказ от этилирования влечет за собой проблемы, связанные с обеспечением требуемого октанового числа бензина[1-4].

Над проблемами синтеза и создания новых кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина проводились исследования известными российскими учеными Даниловым А.М., Емельяновым В.Е., Онойченко С.Н., Капустиным В.М., Карповым С.А., Царёвым А.В. в стенах: Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина, ВНИИПП (Москва), МГУ, института органической химии, института нефтехимического синтеза РАН, института катализа СО РАН, ОАО «ВНИИНефтехим» и другие[5-6].

Добавление оксигенатов повышает детонационную стойкость, особенно легких фракций, полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Рекомендуемая концентрация оксигенатов в бензинах составляет 3-15% и выбирается с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в топливе не превышало 2,7%. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей. Кислородсодержащие присадки представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями.

Наиболее перспективными среди них, как показал опыт их использования, оказались кислородсодержащие добавки, или оксигенаты: метанол метил-трет-бутиловый (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфиры, (МТАЭ), и др. [5,7].

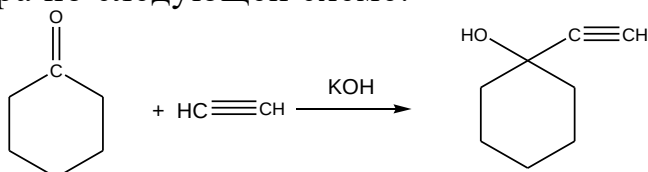
В то же время до сих пор не исследовано антидетонационные свойства третичных алифатических и циклических ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группы. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является инновационным и весьма актуальным.

Проблема синтеза и создания новых кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина в Казахстане мало изучена и пока только остается на уровне научных исследований и не находит рекомендации для широкого промышленного использования.

В лаборатории ЛИП «Нефтехимия» Атырауского университета нефти и газа в течение последних несколько лет были проведены исследования на изучение свойств некоторых циклических третичных ацетиленовых спиртов, повышающих октановое число бензина. Полученные нами положительные результаты [8-13] указывают на необходимость продолжения исследований над новыми оксигенатами на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Целью настоящей работы является сравнение эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового числа прямогонного бензина

Методы исследования. Циклический ацетиленовый спирт нами получен конденсацией циклогексанона с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового, петролейного эфира по следующей схеме:



Константы синтезированного спирта, приведена в таблице 1, соответствуют литературным данным [14,15]. Строение синтезированного ацетиленового спирта подтверждается ИК- и ПМР-спектрами (таблица 2).

Таблица 1

Физико-химические свойства 1-этинилциклогексанола-1

Наименование	Выход	Брутто формула	Найдено, %		Вычислено, %		T _{пл} , °C
			С	Н	С	Н	
1-этинилциклогексанол-1	80	C ₈ H ₁₂ O	77,30	9,60	77,41	9,67	29-30

Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006.

Таблица 2

Частота валентных колебаний в ИК-спектрах и величины химических сдвигов в спектрах ПМР 1 этинилциклогексанола-1

Наименование	ИК-спектр, см ⁻¹				ПМР-спектр, δ м.д.		
	-ОН	≡СН	-C≡C-	-CH ₃	-CH ₂ -	≡СН	-ОН
1-этинилцикло-гексанол-1	3330	3210	2118	-	1,58	2,56	4,34

Результаты и дискуссия. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензина нами определялось по приросту октанового числа прямогонного бензина производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

В таблице 3 и 4 представлены результаты добавки этинилциклогексанола и метил-*трет*-амилового эфира на прямогонный бензин (АВТ) производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Таблица 3

Изменение октанового числа прямогонного бензина, при добавлении МТАЭ

Бензин	МТАЭ кол-во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без доба в-ки	с добав кой	приро ст ОЧИ	без доба в-ки	с доба в кой	приро ст ОЧМ
АВТ $\rho = 0,7234$ г/см ³	3	52,3	55,2	+2,9	52,0	53,7	+1,7
	5	-//-	64,6	+12,3	-//-	58,0	+6,0
	7	-//-	64,7	+12,4	-//-	58,2	+6,2
	11	-//-	66,1	+13,8	-//-	59,0	+7,0
	15	-//-	68,0	+15,7	-//-	60,9	+8,9

Таблица 4

Изменение октанового числа прямогонного бензина, при добавлении
этинилциклогексанола

Бензин	ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без доба в-ки	с доба в- кой	прирос т ОЧИ	без доба в-ки	с доба в- кой	приро ст ОЧМ
АВТ $\rho = 0.7234$ г/см ³	3	52,3	64,5	+12,2	52,0	58,0	+6,0
	5	-//-	65,2	+12,9	-//-	58,7	+6,7
	7	-//-	66,1	+13,8	-//-	59,0	+7,0
	11	-//-	68,5	+16,2	-//-	61,4	+9,4
	15	-//-	71,2	+18,9	-//-	64,2	+12,2

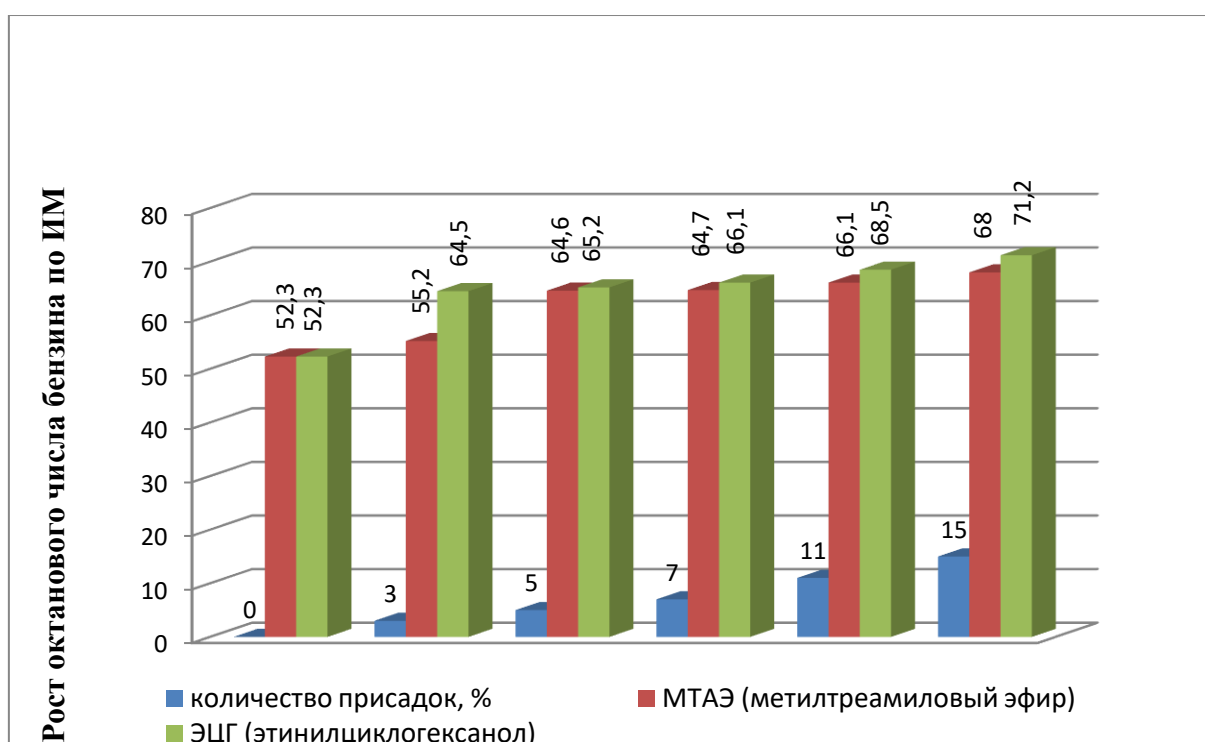


Рисунок 1- Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении этинилциклогексанола МТАЭ по ИМ

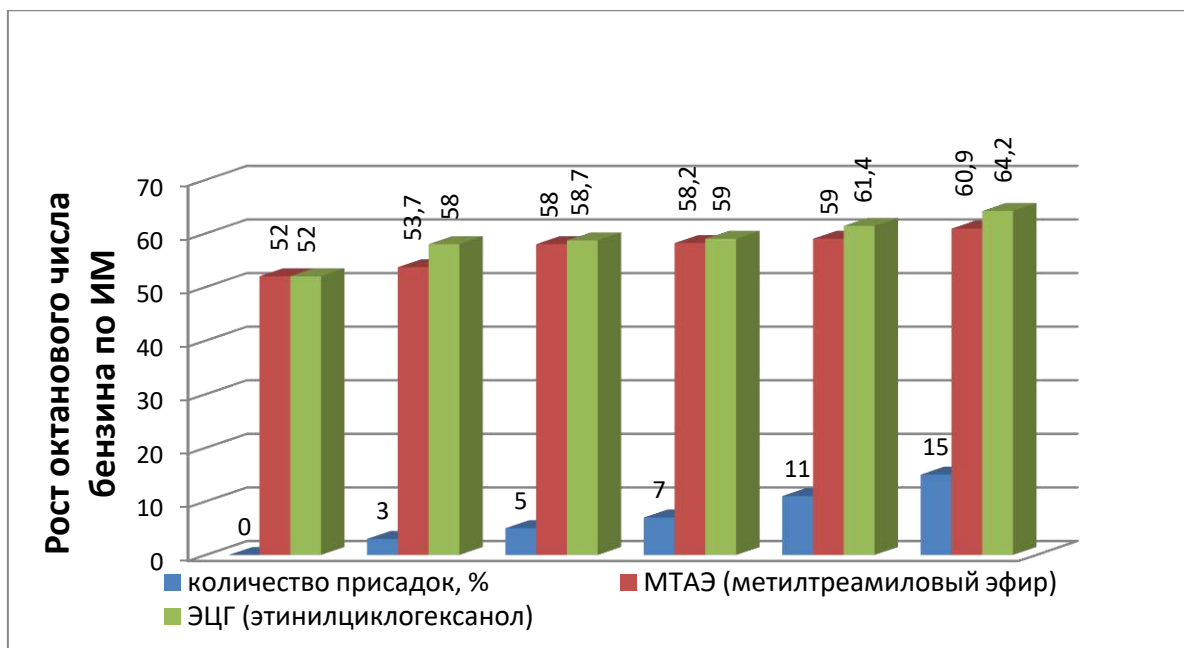


Рисунок 2 - Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении этинилциклогексанола и МТАЭ по ММ

Из рисунков 1 и 2 видно, что этинилциклогексанол повышает октановое число прямогонного бензина даже при его содержании в меньшем количестве, чем метил-трет-амиловый эфир.

Выводы

Исследовано антидетонационные свойства третичного циклического ацетиленового спирта. Третичный ацетиленовый спирт этинилциклогексанол интересен тем, что он как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеет третичный алкильный радикал, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является актуальным в плане инноваций..

Результаты исследования об эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексанола показали, что этинилциклогексанол повышает октановое число прямогонного бензина, даже при его содержании в меньшем количестве, чем метил-трет-амиловый эфир. Таким образом, показано, что третичный ацетиленовый спирт – этинилциклогексанол можно использовать как кислородсодержащую добавку, который позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечит чистоту топливной системы и экономию топлива.

Список литературы

1. Емельянов В.У. Проблемы производства автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. 2010. №3. С 10-13.
2. Данилов А.М.. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.: Химия, 1996, с.102-108.
3. Simultaneous enhancement of ethanol supplement 3n gasoline and its quality improvement/ Kiatkittipong Worapon, Thipsunet Piaporn, Goto Shigeo And others// Fuel Process. Tecnol. – 2009. -89,№ 2. – P.1365-1370.
4. Oxygenated gasoline additives: saturated heat capacities between (227 and 355) K/ Paramo R., Zouine M., Sobron F., Casanova C.// J. Chem. And Eng. Date. -2004.-49, № 1. – P.58-61.
5. Данилов А.М.. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. -288 с..
6. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: Свойства, ассортимент, применение –М.: ООО «Издательство Астрель»: 2003. -79 с.
7. Оксигенаты в автомобильных бензинах /В.М. Капустин, С.А. Карпов, А.В. Царёв. – М.: КолосС, 2011. – 336с.
8. Патент РК № 28915. Октаноповышающая добавка к бензину. Гиладжов Е.Г., Сериков Т.П., Козырев Д.В. и др.// бюллетень № 6, 15.06.2015г.
9. Гиладжов Е.Г., Адилова А.С., Касьянова Л.З., Панченко О.Ю. Сравнение эффективности метил-третбутилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового число бензина УЗК.//Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXX Международной научно-технической конференции «Реактив-2016». – Уфа: Издательство «Реактив», 2016. – с.175-176
- 10.Гиладжов Е.Г., Адилова А.С.,Касьянова Л.З.,Панченко О.Ю. Влияние этинилциклопентанола на октановое число бензина // А. Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства: материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию города Нижнекамск: в 2-х т. Т. 1. – Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2016. – с.5-7.
- 11.Е.Г.Гиладжов, О.Ю. Панченко, А.С.Адилова, Л.З.Касьянова Сравнение эффективности метилтребутилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензина УЗК// Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. (16 декабрь 2016г. г.Стерлитамак, Башкортостан) – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2016. –с.45-46.
- 12.Бакытова А.К., Гиладжов Е.Г., Жамангариева С.М., Уразгалиева М.Д. Влияние метилтребутилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового число бензина риформинг// А. Перспективы

развития и современные проблемы образования, науки и производства: материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию города Нижнекамск: в 2-х т. Т. 1. – Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2016. – с.8-10.

13. Гилажов Е.Г., Акимхан А.М., Сагинаев А.Т.. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового числа прямогонного бензина // Материалы Всемирного Конгресса инженеров и Ученых «Энергия будущего: инновационные сценарии и методы их реализации», – Т.3. – Алматы, 2017. – с.152-156.
14. Назаров И.Н. Избранные труды. М., Наука, 1961, 690 с.
15. Гилажов Е.Г. Синтез и превращение метакриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов: Диссертация кандидата химических наук Алматы, 1988. 147 с.



УДК 665.642.5

ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БЕНЗИНОВЫХ И КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

Совместно с Сагинаевым А.Т., Куанышевым Б.И., Сериковым Т.П.
Журнал «Нефть и газ» - №2, 2017. – С.118-129

Исследованы физико-химические свойства нефтей и их смесей, поступающие в ТОО «АНПЗ» на переработку. Исследование нефти особенно на уровне отдельных фракций или индивидуальных углеводородов является необходимым этапом для выбора путей дальнейшей рациональной переработки нефти, а также для прогнозирования наличия и получения отдельных видов топлив, масел, а также углеводородов для нефтехимического синтеза. Состав нефтей Западного Казахстана отличается большим разнообразием, что является следствием сложных процессов многоэтапного формирования, переформирования и разрушения залежей в обширной генерационно-аккумуляционной системе подсолевого палеозоя северного и северо-восточного борта Прикаспийской впадины и ее платформенного продолжения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нефть, газовый конденсат, фракционный состав, физико-химические свойства.

В настоящее время производство бензинов и другого нефтехимического сырья является одним из главных в нефтеперерабатывающей промышленности и в значительной мере определяющим развитие этой отрасли в экономике Республики Казахстан.

Развитие технологии производства бензинов и керосинов связано со стремлением улучшать основное эксплуатационное свойство топлива. Такое улучшение традиционно обеспечивается за счет набора каталитических процессов в схеме нефтеперерабатывающих заводов. Повышение детонационной стойкости бензинов стало возможным благодаря созданию специальных процессов: риформинга бензиновых фракций, алкилирования и изомеризации углеводородов. Затраты на такие процессы в нефтеперерабатывающей промышленности должны окупаться экономией средств у потребителей за счет применения более высокооктановых бензинов. Однако, резкое увеличение доли сернистых, высокосмолистых, высокоасфальтеновых нефтей как в балансе нефтедобычи Республики Казахстан, так и в масштабе СНГ, ставит перед нефтепереработчиками задачу поиска новых эффективных технологий для получения бензинов высокого качества из таких альтернативных видов сырья. При этом роль и место существующих технологий, обеспечивающих производство бензинов за счет набора множества процессов в схеме НПЗ, должна заменить высокоэффективная технология глубокой переработки нефти, продуктами, которой были бы высококачественные топлива и одновременно образующиеся легкие углеводороды, применяемые в качестве сырья для нефтехимического синтеза. В подобных условиях особое значение приобретают исследования, посвященные поиску оптимальных условий получения таких продуктов с применением различных катализаторов, превращающих самые разнообразные виды нефтяного сырья в процессы новых перспективных оптимальных технологий переработки нефти.

Исследование физико-химических свойств нефтей, особенно на уровне отдельных фракции или индивидуальных углеводородов является необходимым этапом для выбора путей дальнейшей рациональной переработки нефти, а также для прогнозирования наличия и получения отдельных видов топлив, масел, а также углеводородов для нефтехимического синтеза [1-10].

Состав нефтей Западного Казахстана отличается большим разнообразием, что является следствием сложных процессов многоэтапного формирования, переформирования и разрушения залежей в обширной генерационно-аккумуляционной системе подсолевого палеозоя северного и северо-восточного борта Прикаспийской впадины и ее платформенного продолжения [11-14].

Нефти Западного Казахстана имеют плотность в широком пределе от 800 до 963 кг/м³, газосодержание 40-100 м³/т, содержание парафина от 1,6 до 20,0%, выход бензиновой фракции колеблется от 3,6% до 46,0% масс. [15-18].

В лаборатории инженерного профиля «Нефтехимия» при Атырауском институте нефти и газа функционирует автоматическая установка для фракционированной разгонки сырой нефти по ASTM D 2892 AutoMaxx 9100. Компактный модульный дизайн, система захолаживания ловушки (не требуется сухой лед), автоматический сборник фракций, система термостатирования колонны, конденсатора трансферной линии, система ускоренного охлаждения куба, система создания динамического вакуума на основе высокопроизводительного насоса Edwards, система контроля давления в системе с применением датчиков MSM, интегрированный в систему управления ПК со специализированным ПО под Windows, дополнительное ПО для объединения кривых дистилляции по методу Exxon.

Упрощенный способ замены дистилляционного модуля позволяет осуществить переход от ASTM D 2892 к ASTM D 5236 и обратно менее, чем за 5 мин.

Удобный модульный дизайн позволяет также легко менять куб без замены основных дорогостоящих компонентов.

Таким образом, если в дальнейшем потребуется разгонка с кубом 2 или 30 л (например), систему всегда легко и недорого дооснастить.

В комплект системы входят все необходимые принадлежности для монтажа, наладки и запуска оборудования. Необходимо только обеспечить сетевое электропитание 220 В, линию подачи газообразного азота технической чистоты и линию сжатого воздуха.

В лаборатории исследованы нефти и газоконденсаты месторождений Чинаревское, Жанажолское, Долинное Кариман, Толкын, смеси Мангышлакских нефтей, а также смесь нефтей Мангышлакского и Мартышинского месторождений.

Нефтегазоконденсатное месторождение «Чинаревское» находится в Приуральском районе Западно-Казахстанской области в 80 км к северо-востоку от г. Уральска. Месторождение открыто в 1991 г [19].

Газоконденсатное месторождение «Жанажол» находится в Мугоджарском районе Актюбинской области, в 240 км к югу от г. Актобе. Открыто в 1978 г [20].

Газонефтяное месторождение «Долинное Кариман» расположено в Мангистауской области, в 24 км южнее г. Новый Узень. Месторождение открыто в 1988 г [19].

На ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод» поступают нефтесмеси Бузачинских и Мангышлакских нефтей в следующих соотношениях – 35-65 объем. % и 10-90 объем.% [21].

В таблице 1 приведены основные характеристики исследованных нефтей и газоконденсатов.

Таблица 1 – Основные характеристики нефтей и газоконденсатов, поступающих на переработку в ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод»

Показатели	Нефть м/р «Чинаревское»	Нефть м/р «Жаназолское»	Нефть м/р «Долинное Кариман»	Газоконденсат м/р «Толкын»	Смесь мангышлакских нефтей	Смесь Мангышлакской и Мартышинской нефти
Плотность при 20 °С, кг/м ³	802,3	819,5	833,6	760,0	865,0	854,8
Выход фракций до 200 °С, %	41,83	28,84	31,84	60,00	15,4	19,4
Выход фракций до 300 °С, %	65,31	44,93	53,93	80,00	28,4	41,4
Выход фракций до 360 °С, %	75,60	57,20	63,20	85,00	41,8	52,0
Массовая доля парафина, %	3,0	4,8	6,5	0,46	21,0	7,9
Массовая доля общей серы, %	0,62	0,68	0,40	0,12	0,40	0,29
Массовая доля суммы меркаптанов, млн ⁻¹ (ppm)	665	1179	16	10	21	21
Массовая доля асфальтенов, % масс	2,9	2,0	0,8	4,91	2,5	1,5

В автоматизированной системе дистилляции AutoMaxx 9100 отобраны узкие фракции (°С): н.к.-60; 60-80; 80-100; 100-120; 120-140; 140-160; 160-180; 180-200; 200-220; 220-240; 240-260; 260-280; 280-300; 300-320; 320-340; 340-360 и определены их показатели преломления, плотности. Результаты перегонки и анализов приведены в таблицах 2-7.

Таблица 2 – Выход и физико-химические характеристики узких фракций нефти месторождения «Чинаревское»

№	Фракции, °С	Выход, %	ρ_4^{20} , кг/м ³	n_D^{20}
1	н.к.-60	4,01	0,677	1,3694
2	60-80	3,40	0,696	1,3832
3	80-100	5,60	0,720	1,3991
4	100-120	5,41	0,732	1,4110
5	120-140	6,32	0,747	1,4196
6	140-160	5,35	0,760	1,4265
7	160-180	6,17	0,774	1,4341
8	180-200	5,55	0,786	1,4406
9	200-220	3,71	0,794	1,4439
10	220-240	4,53	0,803	1,4482
11	240-260	4,68	0,817	1,4568
12	260-280	4,20	0,830	1,4641
13	280-300	6,36	0,837	1,4666
14	300-320	2,20	0,844	1,4710
15	320-340	4,05	0,855	1,4774
16	340-360	4,05	0,866	1,4833

Таблица 3 – Выход и физико-химические характеристики узких фракций нефти месторождения «Жаназол»

№	Фракции, °С	Выход, %	ρ_4^{20} , кг/м ³	n_D^{20}
1	н.к.-60	2,17	0,693	1,3822
2	60-80	1,85	0,702	1,3867
3	80-100	2,90	0,716	1,4010
4	100-120	3,00	0,735	1,4103
5	120-140	3,45	0,754	1,4242
6	140-160	3,55	0,777	1,4320
7	160-180	3,26	0,778	1,4334
8	180-200	3,66	0,797	1,4427
9	200-220	2,89	0,805	1,4461
10	220-240	3,70	0,816	1,4516
11	240-260	4,50	0,829	1,4580
12	260-280	4,34	0,838	1,4632
13	280-300	5,66	0,845	1,4672
14	300-320	3,69	0,851	1,4707
15	320-340	4,26	0,863	1,4752
16	340-360	4,32	0,863	1,4781

Таблица 4 – Выход и физико-химические характеристики узких фракций нефти месторождения «Долинное Кариман»

№	Фракции, °С	Выход, %	ρ_4^{20} , кг/м ³	n_D^{20}
1	н.к.-60	2,17	0,693	1,3822
2	60-80	1,85	0,702	1,3867
3	80-100	2,90	0,716	1,4010
4	100-120	3,00	0,735	1,4103
5	120-140	3,45	0,754	1,4242
6	140-160	3,55	0,777	1,4320
7	160-180	3,26	0,778	1,4334
8	180-200	3,66	0,797	1,4427
9	200-220	2,89	0,805	1,4461
10	220-240	3,70	0,816	1,4516
11	240-260	4,50	0,829	1,4580
12	260-280	4,34	0,838	1,4632
13	280-300	5,66	0,845	1,4672
14	300-320	3,69	0,851	1,4707
15	320-340	4,26	0,863	1,4752
16	340-360	4,32	0,863	1,4781

Таблица 5 – Выход и физико-химические характеристики узких фракций газоконденсатного месторождения «Толкын»

№	Фракции, °С	Выход, %	ρ_4^{20} , кг/м ³	n_D^{20}
1	н.к.-60	4,17	0,693	1,3822
2	60-80	10,85	0,702	1,3867
3	80-100	8,90	0,716	1,4010
4	100-120	11,00	0,735	1,4103
5	120-140	7,45	0,754	1,4242
6	140-160	4,55	0,777	1,4320
7	160-180	5,26	0,778	1,4334
8	180-200	7,73	0,797	1,4427
9	200-220	6,89	0,805	1,4461

10	220-240	5,70	0,816	1,4516
11	240-260	3,07	0,829	1,4580
12	260-280	4,34	0,838	1,4632

Таблица 6 – Выход и физико-химические характеристики узких фракций смеси Мангышлакских нефтей

№	Фракции, °С	Выход, %	ρ_4^{20} , кг/м ³	n_D^{20}
1	н.к.-60	1,13	0,693	1,3822
2	60-80	0,96	0,702	1,3867
3	80-100	1,64	0,716	1,4010
4	100-120	1,93	0,735	1,4103
5	120-140	2,60	0,754	1,4242
6	140-160	2,52	0,777	1,4320
7	160-180	2,40	0,778	1,4334
8	180-200	2,18	0,797	1,4427
9	200-220	1,89	0,805	1,4461
10	220-240	2,75	0,816	1,4516
11	240-260	4,00	0,829	1,4580
12	260-280	3,90	0,838	1,4632
13	280-300	1,47	0,845	1,4672
14	300-320	3,95	0,851	1,4707

Таблица 7 – Выход и физико-химические характеристики фракций, отобранных из смеси Мангышлакской и Мартышинской нефти

№	Фракции, °С	Выход, %	ρ_4^{20} , кг/м ³	n_D^{20}
1	н.к.-100	48,44	0,817	1,4482
2	100-140	5,33	0,826	1,4452
3	140-230	32,91	0,847	1,4665
4	230-260	4,12	0,854	1,4544
5	260-280	3,78	0,860	1,4583
6	280-300	1,37	0,868	1,4636
7	300-320	4,05	0,876	1,4659

ВЫВОДЫ

1. Обобщение результатов, полученных при исследовании физико-химических свойств бензиновых и керосиновых фракций нефтей, их смеси и газоконденсата с учетом содержания и распределения в них индивидуальных углеводородов, дают основу для прогнозирования наличия отдельно взятых углеводородов бензиновых фракций в нефтях различных географических районов расположения крупных месторождений.

2. Результаты исследования индивидуального углеводородного состава в пределах кипения бензиновых фракций, могут быть использованы при рассмотрении вопросов генезиса нефти, как основа несущая информацию о перераспределения углеводородов по числу атомов углерода в молекуле и дают возможность прогнозировать получение отдельных видов нефтехимических продуктов путем подбора сырья для различных процессов.

3. Включение бензиновых фракций нефтей новых перспективных месторождений в схемы организации сырьевой базы нефтехимии, позволяют создавать дополнительные источники сырья для предприятий нефтехимического синтеза, использующих предельные алифатические углеводороды C_3-C_5 и ароматические углеводороды C_6-C_9 .

4. Полные данные о составе нефти и нефтепродуктов позволяют решать главные вопросы переработки: проводить сортировку нефти и нефтепродуктов на базах смешения, определять варианты переработки нефти, выбирать схемы переработки, определять глубину отбора масляных фракций от потенциала, выход отдельных фракций.

5. Знание фракционного состава нефтепродукта позволяет рассчитать их важнейшие эксплуатационные характеристики. Вследствие особенностей химического состава нефтей разных месторождений, физико-химические характеристики идентичных по температуре кипения фракций будут неодинаковы. Каждая нефть имеет свою характерную кривую разгонки, обусловленную специфическим распределением в ней отдельных компонентов (углеводородных и неуглеводородных соединений) как по содержанию, так и по температуре кипения.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCE

1. *Надилов Н.К., Сериков Т.П., Калдыгозов Е.К.* Исследование бензиновых фракций нефти месторождения «Кенкияк» Прикаспийской впадины // РЖХим. – 1976. – №1. 01П157. – М.: ЦНИИТЭНефтехим. – Деп. №11д-374. – С. 1-11. [Nadirov N.K., Serikov T.P., Kaldykozov E.K. A study of the gasoline fractions of oil field "Kenkiyak" of the Caspian depression // Abstract journal chemistry – 1976. – No. 1. abstract 01P157. – Moscow: TSNIITENeftekhim. – Deposit. No. 11d-374. – S. 1-11.]
2. *Надилов Н.К., Сериков Т.П.* Исследование бензиновых фракций нефти месторождения ЗападноТепловская // РЖХим. – 1976. – №20. – 20П110. – М.: ЦНИИТЭНефтехим. – Деп. №11д-363. – С. 1-10. [Nadirov N.K., Serikov T. P. Study of the gasoline fractions of oil field Zapadno-Teplovskaya // Abstract journal chemistry – 1976. – No. 20. – 20P110. – Moscow: TSNIITENeftechim. – Deposit. No. 11d-363. – S. 1-10]
3. *Надилов Н.К., Сериков Т.П., Петросян Л.С.* Изучение индивидуального углеводородного состава бензинов риформинга на его отдельных ступенях // «Нефтепереработка и нефтехимия». – М.: ЦНИИТЭнефтехим – 1977. – №6. – С. 26-28. [Nadirov N.K., Serikov T.P., Petrosyan L.S. The study of the individual hydrocarbon tion of the composition of the gasoline reforming unit at its individual stages // "Refining and petrochemicals". – Moscow: TSNIITENeftekhim – 1977. – No. 6. – P. 26-28.]
4. *Надилов Н.К., Сериков Т.П., Калдыгозов Е.К.* Углеводородный состав бензиновых фракции Эмбинских и Мартышинских нефтей. «Нефтепереработка и нефтехимия». – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1978 – №7. – С. 31-34. [Nadirov N.K, Serikov T.P., Kaldykozov E.K. Hydrocarbon

- composition of gasoline fraction Emba and Martyshe oils. "Refining and petrochemicals". – Moscow: TSNIITENeftekhim. – 1978 – No. 7. – S. 31-34.]
5. Сериков Т.П., Сагинаев А.Т. Конденсаты Прикаспия как сырье для нефтехимии // Тезисы докл. X Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов–химиков Казахстана. – Алма-Ата. – 1978. – С. 40-42. [Serikov T.P., Saginayev A.T. Condensates of the Caspian depression as the raw material for the petrochemical industry // Abstr. X Repub. scientific-practical conference of young scientists and specialists–chemists of Kazakhstan. – Alma-Ata. – 1978. – P. 40-42.]
 6. Сериков Т.П., Сагинаев А.Т. О закономерностях распределения каркасных углеводородов в некоторых подсолевых нефтях Западного Казахстана // Тез. докл. Всесоюзной конф. «Химический состав нефти и нефтепродуктов». – Тбилиси. – 1984. – С. 58. [Serikov T.P., Saginayev A.T. About regularities in the distribution frame hydrocarbons delivery in some pre-salt oils of Western Kazakhstan // Abstracts of the conf. "Chemical composition of petroleum and petroleum products". –Tbilisi. – 1984. – P. 58.]
 7. Сериков Т.П. Бензины нефтей Казахстана и пути улучшения их качества. – Алматы: Ғылым. – 1995. – 180 с. [Serikov T. P. Gasoline oils of Kazakhstan and ways to improve their quality. – Almaty: Gylym. – 1995. – 180 p]
 8. Садыкова Г.Д., Кожабеков С.С. Банк качества нефти // Промышленность Казахстана, 2003, № 5, с. 18-19. [Sadykova G. D., Kozhabekov S. S. Bank of quality of oil // Industry of Kazakhstan, 2003, No. 5, pp. 18-19.]
 9. Сагинаев А.Т. Исследование углеводородов ряда адамантана в составе казахстанской нефти // Нефть и газ. – 2005. – № 5 – С. 75-82. [Saginayev A.T. Study of the hydrocarbons of adamantane in the Kazakhstani oil // Oil and gas. – 2005. – No. 5 – P. 75-82.]
 10. Остроухов С.Б., Бочкарев В.А., Соболева Н.Д. Состав углеводородов нефти Терсинского месторождения Волгоградского Поволжья // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – №6. – С. 29-33. [Ostroukhov S. B., Bochkarev V. A., Sobolev, N. D. The composition of petroleum hydrocarbons Tersin oils of the deposits of the Volgograd Volga region // Chemistry and technology of fuels and engine oil. – 2012. – No. 6. – S. 29-33.]
 11. Сериков Т.П., Котова А.В. Некоторые геохимические особенности нефтей Западного Казахстана. // «Состав, переработка и транспортировка нефтей Казахстана». – Алма-Ата: Наука. – 1977. – С. 55-57. [Serikov T. P., Kotova A. V. Some geochemical features of oils of Western Kazakhstan. // "Composition, processing and transportation of oil of Kazakhstan." – Alma-Ata: Nauka. – 1977. – P. 55-57.]
 12. Абрикосов И.Х., Гутман И.С. Общая нефтяная и нефтепромысловая геология. М.: Недра, 1982. - 266 с. [Abricosov, I. X., Gutman I. Common oil and oil-field Geology. M.: Nedra, 1982. -266 p.]

13. Справочник нефтепромысловой геологии / Под ред. *Н.Е. Быкова*. – Москва: Недра, 2001. – 525 с. [Handbook of oil-field Geology / ed. *E. Bykov*. – Moscow: Nedra, 2001. – 525 p.]
14. Даниелян, Б. З. Условия залегания нефти и газа в земной коре. – Самара: СамГТУ. – 2006. – 186 с. [*Danielyan, B. Z. Occurrence of oil and gas in the earth's crust*. – Samara: Samara State Technical University. – 2006. – 186 C.]
15. *Надиров Н.К.* Новые нефти Казахстана и их использование. Нефти Мангышлака. – Алма-Ата: Наука, – 1981. – 247 с. [*Nadirov N.K. New oil of Kazakhstan and their use. Oil Mangyshlak*. – Alma-Ata: Nauka, – 1981. – 247 с.]
16. *Надиров Н.К.* Новые нефти Казахстана и их использование. Подсолевые нефти Прикаспийской впадины. – Алма-Ата: Наука, – 1983. – 304 с. [*Nadirov N.K. New oil of Kazakhstan and their use. Pre-salt oil In Caspian basin*. – Alma-Ata: Science, – 1983. – 304 с.]
17. *Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана*. Т. 1. – Алма-Ата: Наука. – 1995. – 395 с. [*Nadirov N.K. Oil and gas of Kazakhstan. Vol. 1*. – Alma-Ata: Nauka. – 1995. – 395 с.]
Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. Т. 2. – Алма-Ата: Наука. – 1995. – 400 с. [*Nadirov N.K. Oil and gas of Kazakhstan. Vol. 2*. – Alma-Ata: Nauka. – 1995. – 400 с.]
18. Справочник «Месторождения нефти и газа Казахстана» / Под ред. *А.А. Абдуллина*. – Алматы: – 1996. – 204 с. [The Handbook “Field Oil and gas of Kazakhstan” / ed. *A.A. Abdullina*. – Almaty: – 1996. – 204 p.]
19. Справочник «Товарные нефти и нефтесмеси, транспортируемые по магистральным нефтепроводам Республики Казахстан». Часть 1 – Алматы: Алматыкітап. – 2005. – 607 с. [The Handbook “Commercial oil and their mixes transported through trunk pipelines of the Republic of Kazakhstan”. Part 1 – Almaty: Almatykitap. - 2005. - 607 p.]
20. Сериков Т.П. Перспективные технологии переработки нефтей Казахстана. – Алматы: – Ғылым. – 2001. – 275 с. [*Serikov T.P. Perspective technologies of processing of oil of Kazakhstan*. – Almaty: – Gylym. – 2001. – 275 p.].



Влияние биоэтанола на повышение октанового число бензина УЗК

Совместно с Уразгалиевой М.Д., Алмагамбетовой М.Ж., Сагинаевым А.Т.
Международный журнал «Развитие и актуальные вопросы современной науки» - №7(7)2017. –С.57-60

Новый век преподносит много проблем. Важнейшими из них являются дефицит энергоресурсов и загрязнение окружающей среды. Решение второй определяется решением первой. Передовые технологии позволили разработать альтернативные возобновляемые экологически безопасные источники энергии. Необходимость защиты окружающей среды от вредных выбросов транспорта и высокие цены на нефть обусловили интенсивный поиск экологичных альтернативных моторных топлив. Установлено, что наименьший экологический ущерб наносят водород, природный газ и этанол [1-5].

Актуальность проблемы защиты окружающей среды от вредных выбросов транспорта и поиск экологически чистых альтернативных моторных топлив привело к исследованиям свойств биоэтанола в качестве присадок, повышающих октановое число бензина в лаборатории биотехнологии инженерного профиля при Западно-Казахстанском аграрно-техническом университете имени Жангир хана.

Целью настоящей работы является исследование и разработка новых инновационных технологий, повышающих октановое число бензина на основе биоэтанола.

Методы исследования

Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006. В качестве присадка повышающего октановое число бензина использовали, биоэтанол марки «Люкс» производства ТОО «Талгар»

Обсуждение результатов

Влияния биоэтанола в качестве октаноповышающих добавок определялись по приросту октанового числа бензина установки замедленного коксования (УЗК) производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

В таблице представлены результаты добавки биоэтанола на бензин УЗК до и после процесса гидроочистки.

Таблица – Динамика октанового числа бензина УЗК при добавлении биоэтанола

Бензин	Содержа ние	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без добавк	с добавко	прирос т ОЧИ	без добавк	с добавко	прирос т ОЧМ
Бензин УЗК до гидроочис тки	3	66,7	70,2	+3,5	57,9	60,2	+2,3
	5	66,7	73,4	+6,7	57,9	63,3	+5,4
	7	66,7	78,3	+11,6	57,9	68,3	+10,4
	11	66,7	78,8	+12,1	57,9	68,8	+10,9
бензин УЗК до гидроочис тки	3	70,4	70,8	+0,4	60,4	60,8	+0,4
	5	70,4	73,6	+3,2	60,4	63,4	+3,0
	7	70,4	77,7	+7,3	60,4	67,7	+7,3
	11	70,4	78,0	+7,6	60,4	68,0	+7,6

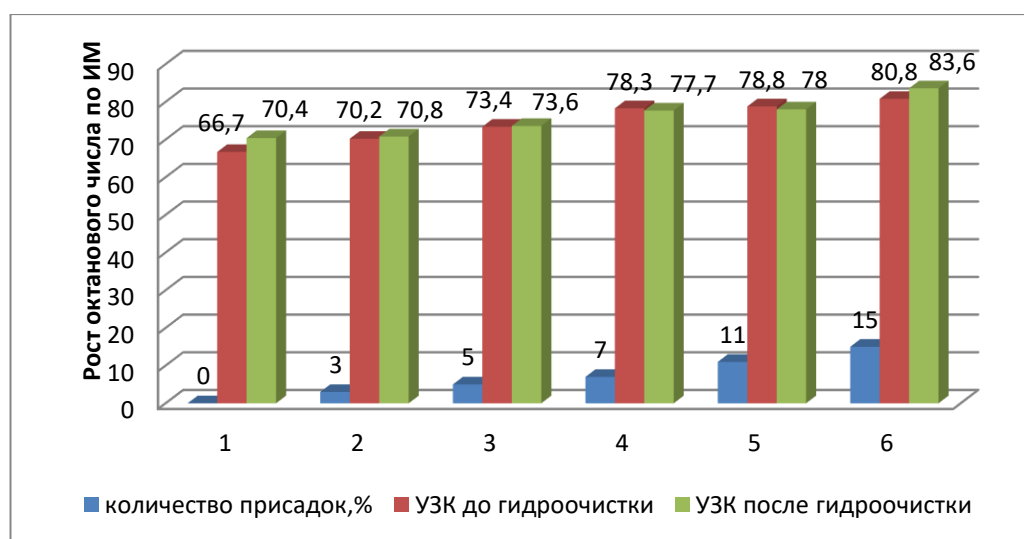


Рисунок 1 – Изменение октанового числа бензина УЗК при добавление биоэтанола ТОО «Талгар» по ИМ

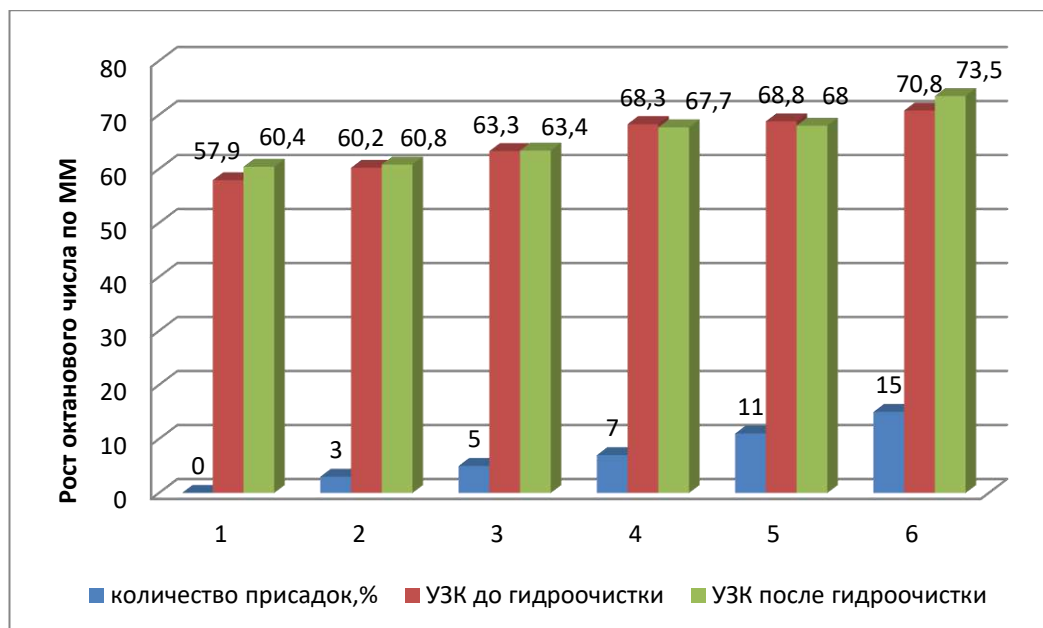


Рисунок 2 – Изменение октанового числа бензина УЗК при добавление биоэтанола ТОО «Талгар» по ММ

Из рисунков 1 и 2 видно, что биоэтанол ТОО «Талгар» повышает октановое число бензина УЗК (до и после гидроочистки) от 80,8 до 83,6, что указывает на возможность получение товарного бензина АИ 80 из бензина УЗК.

Таким образом, нами показано, что биоэтанол ТОО «Талгар» можно использовать в качестве кислородсодержащей добавки, которая позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечит чистоту топливной системы и экономию топлива.

Литература

1. С. А. Карпов Актуальные аспекты производства топливного этанола в России и за рубежом // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 1. – С. 3-5.
2. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – М.: Мир. – 2005. – 288 с.
3. Мандреа А.Г. Этанол топливо из возобновляемого растительного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 3. – 35-36.
4. Капустин В.М., Карпов С.А., Царев А.В. Оксигенаты в автомобильных бензинах. – М.: Колос С. – 2011. – 336 с.
5. Данилов А.М. Присадки к топливам как решение химмотологических проблем // Химия и технология топлив и масел – 2014. – № 5. – 31-34.



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛ- И ЭТИЛАДАМАНТАНОВ

Совместно с Сагинаевым А.Т., Курсиной М.М.

International Journal of Petrochemistry and Research. 2017; 1(2),-p.101-104

Аннотация: Рассчитаны термодинамические характеристики соединений и их суммарная энергия, энергии преобразований, энтропии преобразований и частоты нормальной вибрации. Показано, что рассчитанные свободные энергии Гиббса образования продуктов изомеризации пергидроароматических углеводородов находятся в качественном согласии с экспериментальными данными продуктов изомеризата.

Ключевые слова: адамантан, метиладамантаны, этиладамантаны, DFT расчеты

В Мексиканском заливе обнаружены крошечные черные алмазы - по мнению ученых, сформировались они из сырой нефти. Эти алмазы состоят из нескольких десятков атомов углерода, что составляет менее одной миллиардной доли карата. Однако подобные углеводороды алмазоподобного строения могут найти и практическое применение. Их искусственные аналоги уже используются в лекарствах, предназначенных для лечения болезни Паркинсона и вирусных инфекций [1, 2]. Кроме того, они могут найти применение и в области нанотехнологий [3]. Алмазоидные материалы являются производными насыщенного углеводорода адамантана, который был найден в нефти еще в 1933 году. Пространственное расположение атомов углерода в молекуле адамантана такое же, как и в кристаллической решетке алмаза. Многочисленные молекулы адамантана могут соединяться друг с другом, образуя более крупные алмазоиды. При объединении большого числа подобных молекул образуется алмаз - характерная регулярная решетка, состоящая из атомов углерода. Группа ученых из исследовательского подразделения компании ChevronTexaco под руководством Джереми Дала (Jeremy Dhala) обнаружила в нефтяных отложениях, поднятых со дна Мексиканского залива, алмазоиды, состоящие из нескольких (до 11) молекул адамантана. Прежде, в лабораторных условиях, не удавалось объединить воедино более четырех таких молекул. Совершенно непонятно, каким образом алмазоиды могут образовываться из углеводородных цепочек, из которых и состоит нефть. Возможно, они образуются при реакциях с метаном, катализатором в которых выступают минералы, входящие в состав глины. Если это так, ничто не мешает им продолжать свой рост и далее, достигая вполне весомых размеров. Выяснилось также, что алмазоиды могут образовывать агломерации черного цвета с крошечными кристалликами алмазов, называемых чёрными

техническими алмазами. Последние, судя по всему, образовывались не в условиях действия высоких температур и давления, как обычные алмазы. Ряд ученых полагают, что они могли образоваться в космосе и попасть на Землю вместе с метеоритным веществом.

Молекула адамантана обладает высокой степенью симметрии. Некоторые элементы симметрии адамантана сохраняются даже при введении одного или нескольких заместителей в позиции ядра.

Адамантан и его производные были объектом многих исследований, как экспериментальных, так и теоретических. Молекулярное строение адамантана исследовали методами газовой электронной дифракции [5], ионизационной электронной спектроскопии [6], фотоэлектронной спектроскопии [7], электронного спинового резонанса [8], квантовыми расчетами потенциалов ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиладамантаны представляют большой интерес как для использования в качестве искусственного поля расчетов, так и для определения энергии деформации внутри этой системы. Шлейер с коллегами рассчитали энергии деформации для адамантана и 1,3,5,7-тетраметиладамантана (-6.9 ккал/моль и 5.0 ккал/моль соответственно) [9]. Данные точных стандартных энтальпии образования этих соединений играет решающую роль в оценке методов расчетов.

Термодинамические стабильности некоторых алкиладамантанов были определены расчетными и экспериментальными путями, а затем сравнивали друг с другом [10].

Алкиладамантаны состава $C_{12}H_{20}$ получены из пергидроаценафтена при пропускании последнего над алюмооксидным катализатором на установке проточного типа с металлическим реактором [11-14]. В состав продуктов такой реакции входят 1,3-диметиладамантан, *транс*-1,4-диметиладамантан, *цис*-1,4-диметиладамантан, 1,2-диметиладамантан, 1-этиладамантан, 2-этиладамантан.

Как известно, алкиладамантаны $C_{13}H_{22}$ обычно получают путем изомеризации пергидрофторена [11, 12, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Для минимизации погрешностей в расчетах перед сжиганием в калориметре 1- и 2-метиладамантанов, 2,2-диметиладамантана, 1,3,5-триметиладамантана очищали стандартными методами (перекристаллизацией, вакуумной сублимацией), а 1,3-диметиладамантана очищали повторной фракционной дистилляцией под низким давлением. В калориметрическую бомбу с внутренним объемом 0,1 дм³ с калибровкой и дополнительным

оборудованием помещали 1 см³ воды, после чего устанавливали давление кислорода до 30 атм при температуре 298,15 К.

Давление пара всех твердых соединений измеряется барометром Бурдона и рассчитывается по следующему уравнению:

$$\log_{10} (p/\text{Torr}) = A/T + B$$

Энтальпия сублимации рассчитывается по уравнению:

$$\Delta H_{\text{sub}} = -R A \ln 10$$

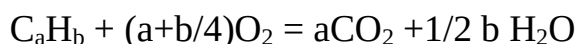
Давление пара 1,3-диметиладамантана определяется семимикробулометрическим методом.

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты экспериментов на типичных калориметрах при 298.15 К

Property	1-methyl- adamantane	2-methyl- adamantane	1,3- dimethyl- adamantane	2,2- dimethyl- adamantane	1,3,5- trimethyl- adamantane	1,3,5,7- tetramethyl- adamantane
m(substance)/g	0,052167	0,054328	0,052458	0,050126	0,052339	0,053385
m(polyethylene)/g	0,016427	0,017204	0,017284	0,016824	0,016424	0,015484
m(cotton)/g	0,002794	0,002542	0,002248	0,002079	0,002061	0,002000
m(H ₂ O)/mole	0,05551	0,05551	0,05551	0,05551	0,05551	0,05551
$\Delta R/\Omega$	1, 2996	1,3555	1,3202	1,2703	1,3001	1,3020
$-\Delta R_E$ (color)/kJ	-3,1010	-3,2342	-3,1500	-3,0309	-3,1020	-3,1066
$-\Delta R_E$ (cont)/kJ ⁶	-0,0156	-0,0163	-0,0157	-0,0153	-0,0160	-0,0170
$-\Delta E_w$ / kJ	0,0012	0,0012	0,0013	0,0010	0,0016	0,0018
$-\Delta E(\text{ign})$ / kJ	0,0008	0,0016	0,0012	0,0012	0,0009	0,0012
$-e_c(\text{substance})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	44,2387	44,3424	44, 3326	44, 4975	44,3417	44,4024

Реакция горения описывается уравнением:



Производные от стандартной молярной энергии горения ΔE_b° , стандартная молярная энтальпия горения ΔH_b° и молярная стандартная энтальпия образования ΔH_f° соединений представлены в таблице 2.

Таблица 2. Осциллированная молярная энергия конденсации при 298.15 К

Compounds	$-\Delta E_b^\circ$, kJ/mole	$-\Delta H_b^\circ$, kJ/mole	$-\Delta H_f^\circ$, kJ/mole
1-Methyladamantane	6647,1±0,4	6658,4±0,4	242,7±0,4
2-Methyladamantane	6665,1±0,4	6676,4±0,4	224,7±0,4
2,2-Dimethyladamantane	7311,5±0,6	7324,1±0,6	256,5±0,6
1,3-Dimethyladamantane	7281,4±0,6	7293,9±0,6	286,6±0,6
1,3,5-Trimethyladamantane	7913,6±1,0	7927,4±1,0	332,6±1,0
1,3,5,7-Tetramethyladamantane	8545,4±0,9	8560,5±0,9	378,6±0,9

Производные от сублимационных энтальпий метиладамантанов представлены в таблице 3. Значения T_m берут из ранее изученных средних температур. Стандартные энтальпии сублимации ΔH_s° (298.15 K), определяются по уравнению:

$$\Delta H_s^\circ(298.15K) = \Delta H_s^\circ(T_m) + (298.15 K - T_m) (C_p^\circ(\text{gas}) - C_p^\circ(\text{solid}))$$

Таблица 3. Энтальпии сублимации метиладамантанов

Compounds	$\Delta H_s^\circ(T_m)$, kJ/mole	T/K	$\Delta H_s^\circ(298.15K)$, kJ/mole
1-Methyladamantane	16,0±0,2	300-340	16,2±0,3
2-Methyladamantane	16,1±0,2	300-340	16,3±0,3
2,2-Dimethyladamantane	17,2±0,2	300-360	17,6±0,3
1,3-Dimethyladamantane	16,2±0,2	-----	16,2±0,3
1,3,5-Trimethyladamantane	18,2±0,2	300-360	18,6±0,3
1,3,5,7-Tetramethyladamantane	19,5±0,2	310-350	20,0±0,3

Замещение метильных групп на третичных углеродных атомах ядер адамантанов повышает термохимическую устойчивость.

Нами проведены квантово-химические расчеты методом функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G* пергидроаценафтена, пергидрофлуорена и продуктов их превращений [16, 17]. Оптимизация геометрического строения молекул и расчет частот нормальных колебаний проводились при использовании атомных базисов 6-31G*. Расчеты выполнены при использовании программы GAUSSIAN-98 [18]. DFT B3LYP представляет собой сочетание метода Хартри-Фока и теории функционала плотности с применением градиентно-скорректированного функционального ряда Бека с тремя параметрами (B3) [19] и корреляционного функционального ряда Ли-Янга (LYP) [20]. Для каждой молекулы было оптимизировано геометрическое расположение атомов с использованием методов аналитического расчета. Путем расчета частот нормальных колебаний с использованием вторых производных было подтверждено, что точки стационарности, определенные при оптимизации геометрии, являются минимумами энергии.

В таблице 4 приведены вычисленные электронные характеристики рассчитанных молекул: энергии граничных орбиталей (E_{homo} , E_{lumo}), дипольные моменты (μ), энергии нулевых колебаний (ZPC) и величины энтропий (S).

Таблица 4 – Основные расчетные электронные характеристики метил- и этиладамантанов состава C₁₂H₂₀-C₁₃H₂₂

Compound	<i>E</i> _{homo} , a.u.	<i>E</i> _{lumo} , a.u.	μ, D	ZPC, a.u.	<i>S</i> , cal/(mol K)
1,3-Me ₂ Ad	0.27151	0.06866	0.1198	0.299901	93.688
<i>trans</i> -1,4-Me ₂ Ad	0.27015	0.06958	0.0985	0.300084	94.344
<i>cis</i> -1,4- Me ₂ Ad	0.26992	0.06852	0.1205	0.300210	94.114
1,2-Me ₂ Ad	0.26916	0.06955	0.0578	0.300276	93.831
1-EtAd	0.27072	0.06986	0.0457	0.300906	95.330
2-EtAd	0.26874	0.06956	0.0425	0.301490	95.188
1,3,5-Me ₃ Ad	0.27439	0.08067	0.0808	0.329916	103.962
<i>cis</i> -1,3,6-Me ₃ Ad	0.27189	0.06796	0.1036	0.327127	100.113
<i>trans</i> -1,3,6-Me ₃ Ad	0.26946	0.06860	0.1288	0.327594	100.532
<i>cis</i> -1,3,4-Me ₃ Ad	0.26919	0.06848	0.1090	0.327974	100.056
<i>trans</i> -1,3,4-Me ₃ Ad	0.27003	0.06968	0.1136	0.328036	99.937
1,2,6-Me ₃ Ad	0.27021	0.06928	0.0945	0.328522	100.965
1,2,8-Me ₃ Ad	0.26814	0.06888	0.0938	0.329022	101.298
1-Me-3-EtAd	0.26889	0.06997	0.1450	0.328912	101.521
<i>cis</i> -1-Me-4-EtAd	0.26737	0.06876	0.0772	0.328516	100.098
<i>trans</i> -1-Me-4-EtAd	0.26692	0.07061	0.0219	0.328610	99.872

В таблице 5 приведены основные расчетные энергетические характеристики соединений: значения полных энергий *E_t*, полных энергий с учетом энергий нулевых колебаний *E_{zpc}*, полных энергий с учетом поправок на энтальпию *E_H* и полных энергий с учетом поправок на свободную энергию Гиббса *E_G* в атомных единицах энергии. Ниже приведены формулы для определения этих термодинамических величин [19]:

$$E_{zpc} = E_t + ZPC$$

$$E_H = E_t + ZPC + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

$$E_G = E_H - TS$$

где, *E_{vib}* – энергия колебательного движения, *E_{rot}* – энергия вращательного движения, *E_{trans}* – энергия поступательного движения, *S* – энтропия и *T* – температура по шкале Кельвина.

Таблица 5. Основные расчетные электронные энергетические характеристики метил- и этиладамантанов состава C₁₂H₂₀-C₁₃H₂₂ при комнатной температуре (298,15 K) и относительных энергиях изомеризации (в килокалориях на моль)

Compound	<i>E_t</i> a.u. (Δ <i>E_t</i> kcal/mol)	<i>E_{zpc}</i> a.u. (Δ <i>E_{zpc}</i> kcal/mol)	<i>E_H</i> a.u. (Δ <i>E_H</i> kcal/mol)	<i>E_G</i> a.u. (Δ <i>E_G</i> kcal/mol)
1,3-Me ₂ Ad	-469.3577429 (-8.25)	-469.057841 (-8.92)	-469.046955 (-8.98)	-469.091469 (-8.23)
<i>trans</i> -1,4-Me ₂ Ad	-469.3533081 (-4.63)	-469.053224 (-6.03)	-469.042266 (-6.04)	-469.087092 (-5.48)
<i>cis</i> -1,4- Me ₂ Ad	-469.3534119	-469.053202	-469.042298	-469.087014

	(-5.53)	(-6.01)	(-6.06)	(-5.43)
1,2-Me ₂ Ad	-469.3510802 (-4.07)	-469.050804 (-4.51)	-469.039936 (-4.58)	-469.084518 (-3.87)
1-EtAd	-469.3520422 (-4.67)	-469.051136 (-4.72)	-469.040277 (-4.79)	-469.085571 (-4.53)
2-EtAd	-469.3493798 (-3.00)	-469.047890 (-2.68)	-469.037126 (-2.81)	-469.082353 (-2.51)
1,3,5-Me ₃ Ad	-508.6738752 (-13.49)	-508.346748 (-13.39)	-508.334270 (-13.35)	-508.381836 (-12.20)
1,3,6-Me ₃ Ad	-508.6695449 (-8.98)	-508.341951 (-10.44)	-508.329471 (-10.34)	-508.377237 (-9.32)
<i>cis</i> -1,3,4-Me ₃ Ad	-508.667349 (-7.42)	-508.339375 (-8.80)	-508.326990 (-8.78)	-508.374530 (-7.62)
<i>trans</i> -1,3,4-Me ₃ Ad	-508.6675245 (-6.28)	-508.339489 (-8.89)	-508.327125 (-8.87)	-508.374608 (-8.59)
1-Me-3-EtAd	-508.6682485 (-8.16)	-508.339727 (-9.04)	-508.327415 (-9.05)	-508.375387 (-8.16)
<i>cis</i> -1-Me-4-EtAd	-508.6657517 (-6.42)	-508.336730 (-7.16)	-508.324460 (-7.19)	-508.372590 (-6.40)
<i>trans</i> -1-Me-4-EtAd	-508.665676 (-6.55)	-508.336764 (-7.18)	-508.324470 (-7.20)	-508.372706 (-6.47)
1,2,6-Me ₃ Ad	-508.6629347 (-4.83)	-508.334419 (-5.71)	-508.322091 (-5.71)	-508.369651 (-4.56)
1,2,8-Me ₃ Ad	-508.660226 (-3.13)	-508.331616 (-3.95)	-508.319308 (-3.96)	-508.366761 (-2.74)

Полученные из наших расчетов термодинамические характеристики находятся в прекрасном качественном соответствии с экспериментальными данными по изомеризации пергидроаценафтена [1]. 1,3-Диметиладамантан как продукт изомеризации обладает наибольшей из всех остальных алкиладамантанов состава C₁₂H₂₀ термодинамической стабильностью, т.к. он имеет самые низкие значения E_t, E_{zpc}, E_H, E_G. Выход 1,3-диметиладамантана составляет до 80 %. *Цис*- и *транс*-изомеры 1,4-диметиладамантана имеют практически одинаковые значения всех рассчитанных нами термодинамических характеристик. Для этих изомеров состав в изомеризатах одинаковый (около 4 %). Стабильность 1,2-диметиладамантана ниже, чем стабильность 1,3-адамантана и 1,4-адамантанов, что также согласуется с экспериментом. 1-этиладамантан из расчетов оказывается более стабильным, чем 2-этиладамантан. Экспериментальные выходы этих продуктов согласуются с нашими расчетами.

Полученные из наших расчетов термодинамические характеристики находятся в прекрасном качественном соответствии с экспериментальными данными по изомеризации пергидроаценафтена [1]. 1,3,5-триметиладамантан как продукт изомеризации обладает наибольшей из всех остальных алкиладамантанов состава C₁₃H₂₂ термодинамической стабильностью, т.к. он имеет самые низкие значения E_t, E_{zpc}, E_H, E_G. Выход 1,3,5-триметиладамантана составляет до 50%. *Цис*- и *транс*-изомеры 1,3,6-триметиладамантана и 1,3,4-триметиладамантана

имеют практически одинаковые значения всех рассчитанных нами термодинамических характеристик. Для этих изомеров состав в изомеризатах примерно одинаковый (3 и 4% соответственно). Стабильность 1-метил-4-этиладамантанов ниже, чем стабильность 1-метил-3-этиладамантана, что также согласуется с экспериментом. 1,2,6- и 1,2,8-триметиладамантаны из расчетов оказываются мало стабильными. Экспериментальные выходы этих продуктов согласуются с нашими расчетами.

Таким образом, приведенные выше результаты расчетов согласуются с ранее опубликованными экспериментальными данными, что количество различных изомеров метил- и этиладамантана, образующихся при изомеризации пергидроароматических углеводородов, обусловлены различием в их термодинамической устойчивости. Экспериментально установлено, что реакция представляет собой равновесный процесс.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bagrii E. I., *Adamantanes: Synthesis, Properties, and Application* (Nauka, Moscow, 1989) [in Russian].
2. *Panorama of Modern Chemistry in Russia: Progress in Adamantane Chemistry*, Ed. by N. S. Zefirov and I. K. Moiseev (Khimiya, Moscow, 2007), [in Russian].
3. Bagrii E. I., Safir R. E., and Arinicheva Yu. A., // *Pet. Chem.* 50, 1 (2010).
4. Hargittai I., Hedberg K. // Ed. Elsevier. 1972. P. 340.
5. Tian S.X., Kishimoto N., Ohno K. // *J. Phys. Chem. A.* 202. V. 106. N. 28. P. 6541.
6. Kruppa G.H., Beauchamp J.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 108, P. 2126.
7. Kira M., Akiyama M., Ichinose M., Sakurai H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1989. V. 111, N 21. P. 8256.
8. Rienstra-Kiracofe J. C., Tschumper G. S., Schaefer H. F. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. N 1. P. 231.
9. Engler E.M., Andose J.D., Schleyer P.v.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115, N 19. P. 8005.
10. Saginayev A.T., Apendina A.K. // *Vestnik of Atyrau Institute of Oil and Gas.* 10. 125. (2006), [in Russian].
11. Bagrii E. I. and Sanin P. I., USSR Inventor's Certificate No. 239302 (1971): *Byull. Izobret.*, No. 25, 241 (1971), [in Russian].
12. Bagry E. I. and Sanin P. I., US Patent No. 3637876 (1972), [in Russian].
13. Bagrii E. I., Sanin P. I., and Dolgoplova T. N. // *Neftekhimiya* 9, 353 (1969), [in Russian].
14. Saginayev A. T. // *News of science of Kazakhstan*, No. 1, 19 (2004), [in Russian].
15. Schneider A. *Adamantanes*. US Patent No. 3128316.
16. Borisov Yu. A., Saginayev A. T. // *Pet. Chem.* 2014. V. 54, N 4. P. 270.
17. Borisov Yu. A., Saginayev A. T., Bagrii E. I., // *Pet. Chem.* 2016. V. 56, N 2. P. 166.

18. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al., *Gaussian 98, Revision A.5* (Pittsburgh, 1998).
19. Becke A. D. // J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).
20. Lee C., Yang W., and Parr R. G. // Phys. Rev. B 37, 785 (1988).



УДК 665.75:7.038

ПРИМЕНЕНИЕ БИОЭТАНОЛА И ЕГО СМЕСИ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВ

Совместно с Уразгалиевой М.Д., Алмагамбетовой М.Ж., Сагинаевым А.Т.
Вестник ВКГТУ №1, 2018. – С.87-90

В связи с применением в технике альтернативных топлив перед химмотологами возникают проблемы, решение которых имеет важное практическое значение. Без решения химмотологических проблем, связанных с безопасностью, повышением качества, надежностью и улучшением экологичности невозможно эффективное использование альтернативных моторных топлив на автотранспорте. При этом необходимо развивать научно-теоретические основы химмотологии – применения альтернативных топлив, учитывая их специфические свойства. Возможности применения альтернативных топлив на автомобильном транспорте определяются следующими условиями: обеспеченностью сырьевой базой для массового производства, технологической и энергетической совместимостью с двигателями и силовыми установками, приемлемыми показателями процесса энергоиспользования: безопасностью и экологичностью [1-4].

Роль биоэтанола, выступающего в качестве альтернативного компонента топлива, а также наличие мер государственного стимулирования, которые помогают продвижению топлив с биоэтанолом на топливный рынок стран СНГ. Уровень потребления и производства биоэтанола в разных странах в последние годы значительно вырос. Причинами роста использования автомобильного топлива с этанолом послужили высокие экологические и эксплуатационные характеристики данного вида топлива. Из стран бывшего Советского Союза отметим усилия Украины, Белоруссии и Казахстана.

В Казахстане уже сделаны первые шаги по государственному регулированию зарождающейся биотопливной промышленности. В 2006 г. в Казахстане был запущен первый завод по производству биоэтанола мощностью 57 тыс. т. в год, принадлежащий частным российским и Казахстанским компаниям. Биобензин пользуются хорошим спросом. Об этом говорит тот факт, что компания уже начала реализацию своей продукции через сеть автозаправочных станций в Алматы, Астане,

Павлодаре, Петропавловске и др. городах РК. Казахстан может значительно увеличить производство этанола, применяемого в качестве добавки к топливу, из низкокачественного зерна. Только за счет переработки низкокачественного зерна, ежегодно образующегося в процессе производства зерновых культур, в Казахстане можно производить более 3 млрд. литр биотоплива. Казахстан крупнейший производитель зерна в Центральной Азии [5-6].

В связи с актуальности защиты окружающей среды от вредных выбросов транспорта и поиск экологичных альтернативных моторных топлив, нами в последнее годы проводятся исследования свойств биоэтанола в качестве присадок, повышающий октановое число бензина.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей использования биоэтанола в качестве компонента автомобильного бензина, как в чистом виде, так и в смеси с метил-трет-бутиловым эфиром.

Методы исследования.

Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006. В качестве присадки, повышающего октановое число бензина использовали биоэтанол марки «Люкс» производства ТОО «Талгар» и товарный МТБЭ производства ОАО НИИ «Ярсинтез», соответствующий требованиям ТУ 38.103704-90.

Результаты и дискуссия.

Эффективность присадок в качестве высокооктановых компонентов исследовали при введении их бензин в концентрации 7 и 11% (масс). Влияние смешанных присадок на повышение октанового число бензина нами определялось по приросту октанового числа прямогонного бензина производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

В таблице 1 представлены результаты исследования при добавки биоэтанола (БЭ) и его смеси с МТБЭ на прямогонный бензин производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Таблица 1 - Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении биоэтанола и его смеси с МТБЭ

Состав присадки	Кол-во присадки, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без добав-ки	с добав-кой	прирост ОЧИ	без добав-ки	с добав-кой	прирост ОЧМ
БЭ	7	68,5	77,9	9,4	58,0	67,5	9,5
	11	-	78,0	9,5	-	68,0	10
МТБЭ	7	52,3	64,3	12,5	52,0	59,8	7,8
	11	-	67,9	15,6	-	61,3	9,3
БЭ +МТБЭ 1:1	7	-	71,2	18,9	-	61,1	9,1
	11	-	77,3	25	-	67,3	15,3

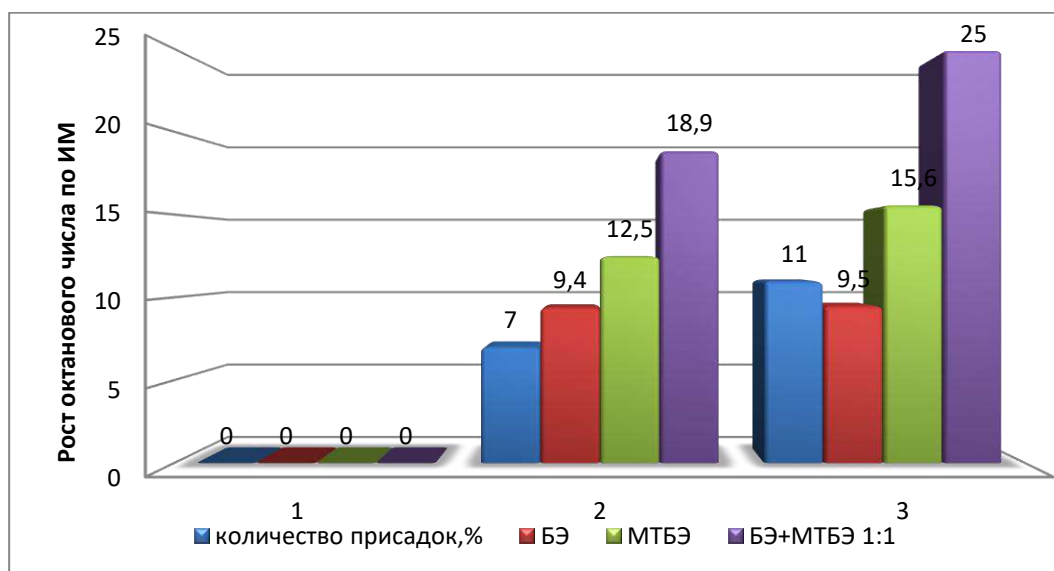


Рисунок 1 – Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении Биоэтанола и его смеси с МТБЭ по ИМ

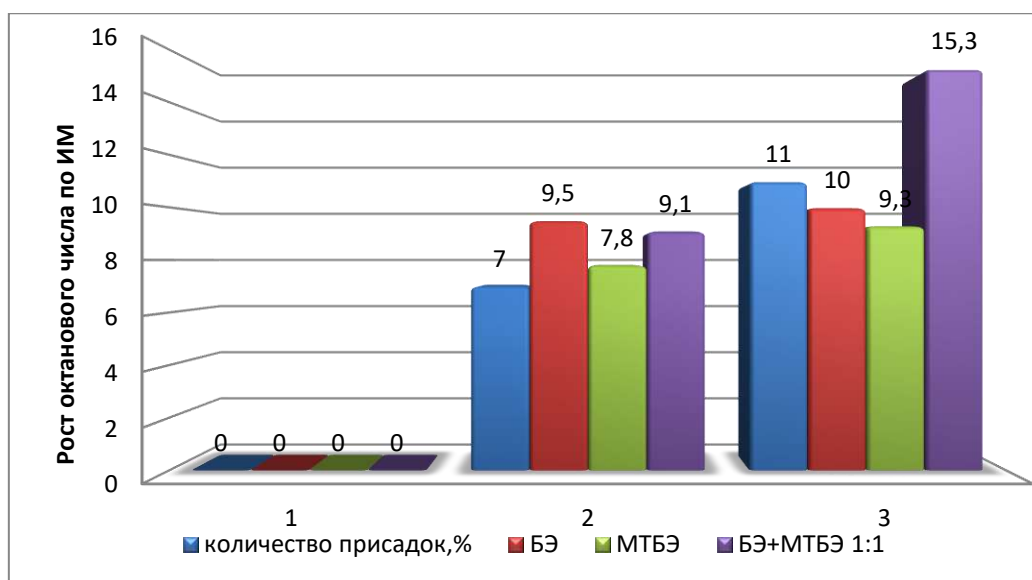


Рисунок 2 – Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении Биоэтанола и его смеси с МТБЭ по ММ

Из рисунков 1 и 2 видно, что при добавлении биоэтанола и его смеси с МТБЭ повышение октанового числа прямогонного бензина доходить до 25 по исследовательскому методу и до 15,3 по моторному методу, которое указывает, что зависимость детонационной стойкости смесей от концентрации биоэтанола и эфира в исследованных пределах линейна.

Таким образом, нами показано, что композиции биоэтанола ТОО «Талгар» с МТБЭ можно использовать в качестве кислородсодержащей добавки к бензинам, которая позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечит чистоту топливной системы и экономию топлива.

Литература

1. Емельянов В.Е. Химмотологические проблемы производства и применения альтернативных моторных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 5. – С. 21-23.
2. Карпов С.А., Сейдахметов С.И., Пыханова М.А., Капустин В.М. Развитие технологии производства этанола в качестве альтернативного источника топлива из целлюлозного сырья // Нефтепереработка и Нефтехимия. – 2007. – № 4. – С. 33-38.
3. Мандреа А.Г. Этанол – топливо из возобновляемого растительного сырья // Нефтепереработка и Нефтехимия. – 2006. – № 3. – С. 35-36.
4. Данилов А.М. Присадки к топливам как решение химмотологических проблем // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 5. – С. 31-34.
5. Карпов С.А. Актуальные аспекты производства топливного этанола в России и зарубежом. // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 1. – С.3-5.

6. Карпов С.А. Биоэтанол в России и странах СНГ: Современные аспекты производства и перспективы развития // Нефтепереработка и Нефтехимия. – 9009. – № 8. – С. 3-7.

●●●●●●●●●●

УДК 665.633.2

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИДЕТОНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭТИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА БЕНЗИН РИФОРМИНГА

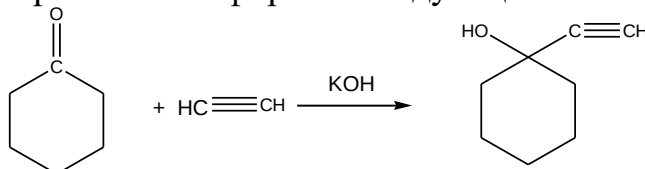
Совместно с Изгалиевым С.А., Себепкалиевой Н.Н., Исмагуловой А.М.

*Материалы международной научно-практической конференции
«Современные тренды высшего образования и науки в области химической и
биохимической инженерии»- Алматы «Қазақ университеті», 2018.-С.47-48*

Резюме. Одно из направлений расширения производства высокооктановых неэтилированных бензинов - применение кислородсодержащих компонентов (оксигенатов). Целью настоящей работы является исследование и разработка новых инновационных технологий получения кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Кислородсодержащие присадки повышающие октановое число бензина представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями. Наиболее перспективными среди них, как показал опыт их использования, оказались кислородсодержащие добавки, или оксигенаты: метанол метил-трет-бутиловый (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфиры, (МТАЭ), и др. [1-4].

Циклический ацетиленовый спирт нами получен конденсацией циклогексанона с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового, петролейного эфира по следующей схеме:



Влияние этинилциклогексанола (ЭЦГ) на повышение октанового число бензина нами определялось по приросту октанового числа бензина риформинга производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». В таблице 1 представлены результаты добавки этинилциклогексанола

и метил-трет-амилового эфира (МТАЭ) на бензин риформинга производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Таблица 1 - Изменение октанового числа бензина риформинга, при добавлении МТАЭ и ЭЦГ

Бензин риформинга $\rho = 0,8730$ г/см ³	Кол-во при- садки, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без добав- ки	с добав- кой	при- рост ОЧ И	без добав- ки	с добав- кой	при- рост ОЧМ
МТАЭ	3	99,9	102,4	+2,5	90,0	93,0	+3,0
	5	-//-	102,8	+2,9	-//-	93,4	+3,4
	7	-//-	103,2	+3,3	-//-	93,9	+3,9
	11	-//-	103,8	+3,9	-//-	94,6	+4,6
	15	-//-	104,5	+4,6	-//-	95,4	+5,4
ЭЦГ	3	99,9	102,8	+2,9	90,0	93,5	+3,5
	5	-//-	103,5	+3,6	-//-	94,3	+4,3
	7	-//-	104,1	+4,2	-//-	95,0	+5,0
	11	-//-	107,4	+7,5	-//-	98,3	+8,3
	15	-//-	108,1	+8,2	-//-	100,1	+9,1

Выводы. Результаты исследование об эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексанола показало, что этинилциклогексанол во всех случаях повышает октановое число бензина риформинга лучше, чем метил-трет-амиловый эфир. Третичный ацетиленовый спирт этинилциклогексанол интересен тем, что он как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеет третичный алкильный радикал, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является актуальным в плане инноваций.

Список литературы

1. Емельянов В.У. Проблемы производства автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. 2010. №3. С 10-13.
2. Данилов А.М.. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.: Химия, 1996, с.102-108.
3. Simultaneous enhancement of ethanol supplement 3n gasoline and its quality improvement/ Kiatkittipong Worapon, Thipsunet Piaporn, Goto Shigeo And others// Fuel Process. Technol. – 2009. -89,№ 2. – P.1365-1370.
4. Oxygenated gasoline additives: saturated heat capacities between (227 and 355) K/ Paramo R., Zouine M., Sobron F., Casanova C.// J. Chem. And Eng. Date. - 2004.-49, № 1. – P.58-61.

●●●●●●●●●●

**ВЛИЯНИЕ МЕТИЛТРЕТАМИЛОВОГО ЭФИРА И
ЭТИНИЛЦИКЛОГЕСАНОЛА
НА ПОВЫШЕНИЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНА
РИФОРМИНГА**

Совместно с Т.П.Сериковым, С.А.Изгалиевым, Г.Т.Бекпановой
*«Современные тенденции подготовки кадров для нефтегазовой отрасли»:
Сборник материалов Международной научно-практической конференции. -
Атырау: Атырауский университет нефти и газа, 2018. – С.69-75.*

Аннотация. Ввиду токсичности свинец содержащих антидетонаторов и высокой стоимости марганец и железосодержащих добавок ведется усиленный поиск органических антидетонаторов. К таким антидетонаторам относятся органические амины и кислородсодержащие присадки. Кислородсодержащие присадки представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями. Наиболее перспективными среди них, как показал опыт их использования, оказались кислородсодержащие добавки, или оксигенаты: метил-трет-бутиловый, метил-трет-амиловый эфиры (МТБЭ, МТАЭ), метанол и др. В то же время, до сих пор не исследованы антидетонационные свойства третичных алифатических и циклических ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они, как и все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую неопределенную группу.

Целью настоящей работы является исследование эффективности этинилциклогексанола и метил-трет-амилового эфира на повышении октанового числа бензина риформинга.

Результаты исследования показали, что этинилциклогексанол повышает октановое число бензина риформинга лучше, чем метил-трет-амиловый эфир.

Ключевые слова: оксигенат, октановое число бензина, кислородсодержащие добавки, третичный ацетиленовый спирт, антидетонатор, этинилциклогексанол.

Abstract. In view of the toxicity of lead-containing antiknock detonators and the high cost of manganese and iron-containing additives, an intensive search for organic antiknock detonators is under way. Such antidetonators include organic amines and oxygen-containing additives. Oxygen-containing additives are represented by complex and simple esters of monocarboxylic acids, higher alcohols, oxidized fractions of hydrocarbons containing mixtures of acids, alcohols and ethers, oxyethylated compounds. The most promising among them, as shown

by the experience of their use, were oxygen-containing additives, or oxygenates: methyl-t-butyl, methyl-tert-amyl esters (MTBE, MTAE), methanol, etc.

The aim of this work is to study the effectiveness of ethynylcyclohexanol and methyl-tert-amyl ether on increasing the octane number of reforming gasoline.

The results of the study showed that ethynylcyclohexanol increases the octane number of reforming gasoline better than methyl-t-amyl ether.

Key words: oxygenate, octane number of gasoline, oxygen-containing additives, tertiary acetylenic alcohol, antiknocker, ethynylcyclohexanol.

Успешное применение бензинов в качестве одного из основных источников энергии для движения автомобиля возможно, если бензины имеют вполне определенный химический состав и обладают достаточно строго регламентируемыми физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

Общие требования к бензинам, обеспечивающие их эффективное использование в качестве массового топлива для автомобильного транспорта, представляют собой совокупность частых требований автомобильного двигателя, эксплуатации, крупномасштабного производства, а также должны учитывать необходимость минимизации отрицательного воздействия на окружающую среду.

Ввиду токсичности свинец содержащих антидетонаторов и высокой стоимости марганец и железосодержащих добавок ведется усиленный поиск органических антидетонаторов. К таким антидетонаторам относятся органические амины и кислородсодержащие присадки. Кислородсодержащие присадки представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями[1]

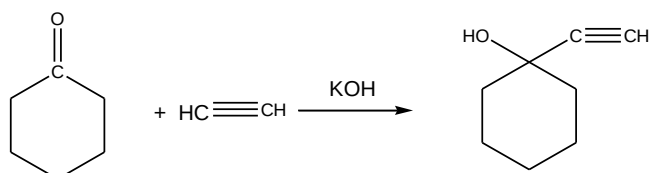
Наиболее перспективными среди них, как показал опыт их использования, оказались кислородсодержащие добавки, или оксигенаты: метил-трет-бутиловый, метил-трет-амиловый эфиры (MTБЭ, МТАЭ), метанол и др. [2]

В то же время, до сих пор не исследованы антидетонационные свойства третичных алифатических и циклических ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они, как и все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу.

Нами в течение последних несколько лет были проведены исследования на изучение свойств некоторых циклических третичных ацетиленовых спиртов, повышающих октановое число бензина. Полученные нами положительные результаты [3-6] указывают на необходимость продолжения исследований свойств новых оксигенатов на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Целью настоящей работы является исследование эффективности этинилциклогексанола и метил-трет-амилового эфира на повышение октанового числа бензина риформинга.

Методы исследования. Циклический ацетиленовый спирт нами получен конденсацией циклогексанона с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового, петролейного эфира по следующей схеме:



Константы синтезированного спирта, приведены в таблице 1, соответствуют литературным данным [7-8]. Строение синтезированного ацетиленового спирта подтверждается ИК- и ПМР-спектрами (таблица 2).

Таблица 1 - Физико-химические свойства 1-этинилцикло - гексанола-1

Наименование	Выход	Брутто формула	Найдено, %		Вычислено, %		T _{пл} , °C
			C	H	C	H	
1-этинилцикло-	80	C ₈ H ₁₂ O	77,30	9,60	77,41	9,67	29-30

Таблица 2 - Частота валентных колебаний в ИК-спектрах и величины химических сдвигов в спектрах ПМР 1 этинилцикло гексанола-1

Наименование	ИК-спектр, см ⁻¹				ПМР-спектр, δ м.л.		
	-OH	≡CH	-C≡C-	-CH ₃	-CH ₂ -	≡CH	-OH
1-этинилцикло-гексанол-1	3330	3210	2118	-	1,58	2,56	4,34

Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K

(Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006.

Результаты и дискуссия. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензина нами определялось по приросту октанового числа бензина риформинга производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

В таблице 3 и 4 представлены результаты добавки этинилциклогексанола и метил-трет-амилового эфира (МТАЭ) на бензин риформинга производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Таблица 3 - Изменение октанового числа бензина риформинга, при добавлении МТАЭ

Бензины	МТАЭ , %	Октановое число, ИМ ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ ГОСТ 511-82		
		Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ	Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ
Стаб.катализат $\rho=0.7774\text{г/см}^3$	3	94,2	95,7	+1,5	84,6	86,1	+1,5
	5	-//-	96,3	+2,1	-//-	86,6	+2,0
	7	-//-	97,0	+2,8	-//-	86,9	+2,3
	11	-//-	99,5	+5,3	-//-	89,8	+5,2
	15	-//-	100,7	+6,5	-//-	91,1	+6,5

Таблица 4 - Изменение октанового числа бензина риформинга, при добавлении этинилциклогексанола

№	Бензины	Этинил цикло гексано л , %	Октановое число, ИМ ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ ГОСТ 511-82		
			Без до бавк и	С до бавки	При рост ОЧ	Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ
2	Стаб.ката лизат ρ $=0.7720\text{г/с}$ м^3	3	94,2	96,3	+2,1	84,6	86,7	+2,1
		5	-//-	98,8	+4,6	-//-	89,2	+4,6
		7	-//-	99,3	+5,1	-//-	89,7	+5,1
		11	-//-	102,0	+7,8	-//-	91,4	+6,8
		15	-//-	103,7	+9,5	-//-	93,1	+8,5

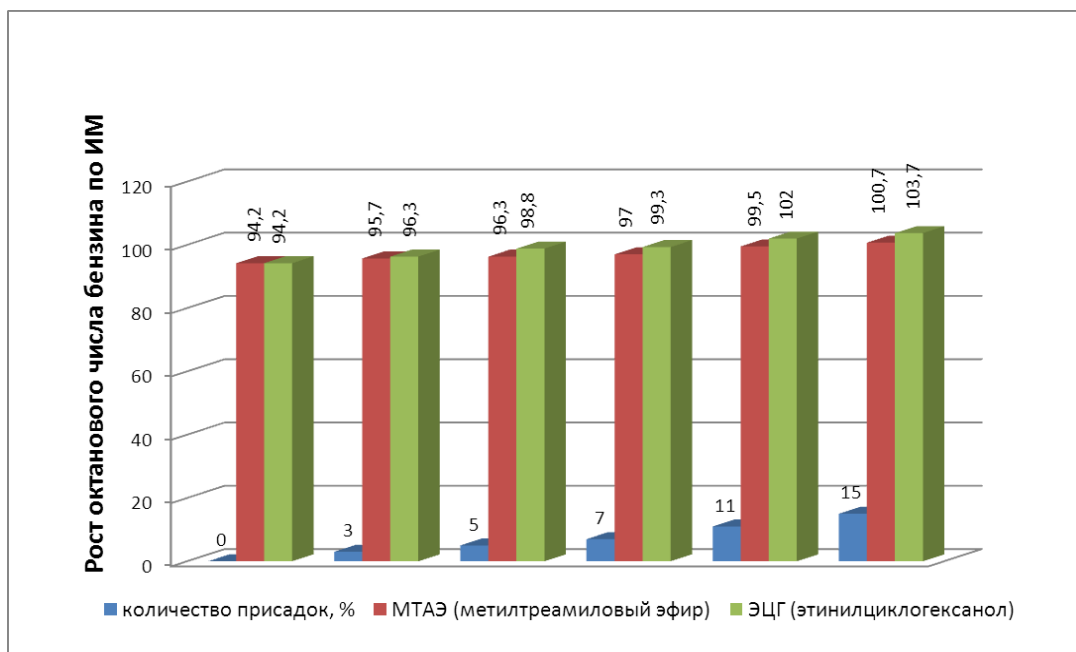


Рисунок 1- Изменение октанового числа бензина риформинга при добавлении этинилциклогексанола и МТАЭ по ИМ

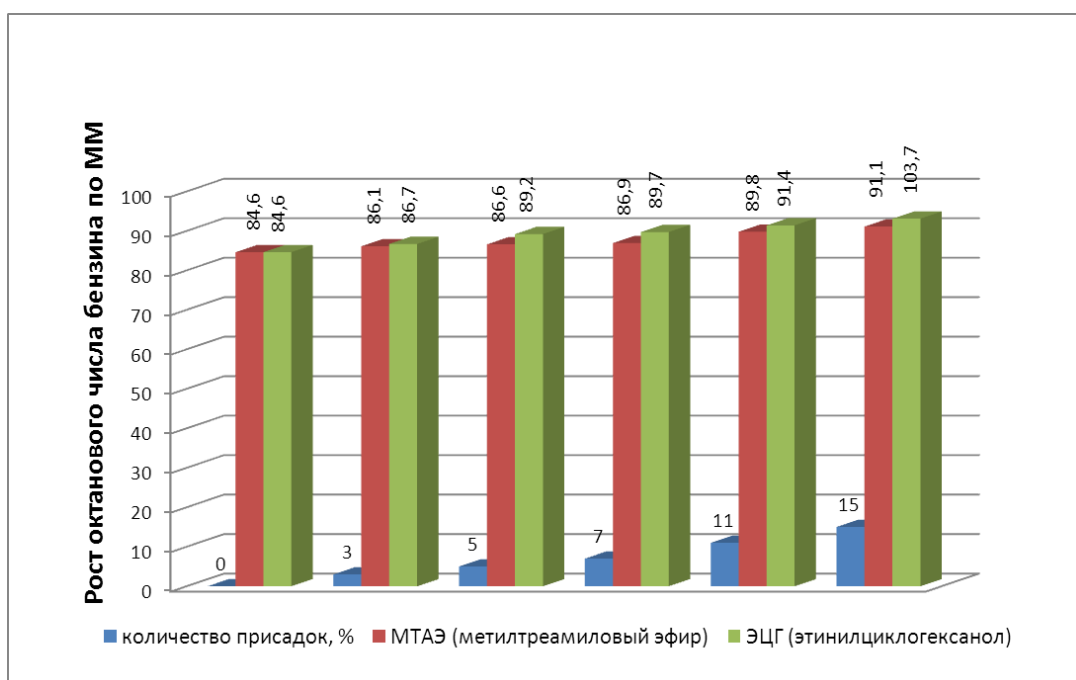


Рисунок 2- Изменение октанового числа бензина риформинга при добавлении этинилциклогексанола и МТАЭ по ММ

Выводы.

Впервые исследованы антидетонационные свойства третичного циклического ацетиленового спирта. Третичный ацетиленовый спирт этинилциклогексанол интересен тем, что он как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеет третичный алкильный радикал, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому

исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является актуальным в плане инноваций.

Результаты исследования эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексанола показали, что этинилциклогексанол во всех случаях повышает октановое число бензина риформинга лучше, чем метил-трет-амиловый эфир.

Список литературы

1. Проскурякова В.А., Драбкина А.Е. Химия нефти и газа –Л.:Химия, 1989.-426 с
2. А.М.Данилов. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. – М.: Химия, 1996, с.102-108
3. Гиладов Е.Г., Сериков Т.П., Козырев Д.В. и др. Патент РК № 28915. Октано-повышающая добавка к бензину // Бюллетень № 6, 15.06.2015г.
4. Адидова А.С., Касьянова Л.З., Гиладов Е.Г., Панченко О.Ю. Сравнение эффективности метил-третбутилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового число бензина УЗК.//Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXX Международной научно-технической конференции «Реактив-2016». – Уфа: Издательство «Реактив», 2016. – с.175-176
5. Адидова А.С., Касьянова Л.З., Панченко О.Ю., Гиладов Е.Г.. Влияние этинилциклопентанола на октановое число бензина // А. Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства: материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию города Нижнекамск: в 2-х т. Т. 1. – Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2016. – с.5-7.
6. Гиладов Е.Г., Акимхан А.М., Сагинаев А.Т.. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового число прямогонного бензина // Материалы Всемирного Конгресса инженеров и Ученых «Энергия будущего: инновационные сценарии и методы их реализации», – Т.3. –Алматы,2017. – с.152-156.
7. Назаров И.Н. Избранные труды. М., Наука, 1961, 690 с.
8. Гиладов Е.Г. Синтез и превращение метакриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов: Диссертация кандидата химических наук Алматы, 1988. 147 с.



ЭФФЕКТИВНОСТИ ОКСИГЕНАТОВ НА ПОВЫШЕНИЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНА АИ-92

Совместно с Н.Н.Себепкалиевой, С.М.Жамангариевой, А.М.Исмагуловой
*«Современные тенденции подготовки кадров для нефтегазовой отрасли»:
Сборник материалов Международной научно-практической конференции. -
Атырау: Атырауский университет нефти и газа, 2018. – С.62-68*

Аннотация. Проблема повышения октанового числа бензинов до требуемого уровня во всем мире решается комбинированно: с одной стороны, совершенствованием технологий традиционных процессов переработки нефти – каталитического крекинга, алкилирования, изомеризации, обеспечивающих получение высокооктановых компонентов топлив, с другой, применением октаноповышающих добавок и присадок.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60-90% другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом. Но отказ от этилирования влечет за собой проблемы, связанные с обеспечением требуемого октанового числа бензина.

В то же время до сих пор не исследовано антидетонационные свойства третичных ацетиленовых спиртов. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является инновационным и весьма актуальным.

Проблема синтеза и создания новых кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина в Казахстане мало изучена и пока только остается на уровне научных исследований и не находит рекомендации для широкого промышленного использования.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей использования этинилциклогексанола в качестве компонента автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-бутиловым эфиром.

Результаты исследования показали, что этинилциклогексанол во всех случаях повышает октановое число бензина АИ-92 лучше, как в чистом виде, так и в смеси с МТБЭ.

Применение ЭЦГ позволит расширить ресурсы высокооктановых компонентов, снизить токсичность бензинов и отработавших газов. Позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечить минимизации отрицательного воздействия отработавших газов на окружающую среду.

Ключевые слова: оксигенат, октановое число бензина, кислородсодержащие добавки, третичный ацетиленовый спирт, антидетонатор, этинилциклогексанол.

Annotation. The problem of increasing the octane number of gasoline to the required level worldwide is solved in combination: on the one hand, the improvement of technologies of traditional processes of oil processing - catalytic cracking, alkylation, isomerization, providing high-octane fuel components, on the other, using octane-raising additives and additives.

The transition to unleaded fuels not only prevents the emission of lead from combustion products, but also reduces by 60-90% other harmful emissions by using catalytic converters for which lead is a poison. But refusal of ethylation entails problems related to providing the required octane number of gasoline.

At the same time, the antiknock properties of tertiary acetylenic alcohols have not yet been studied. Therefore, the research and development of new oxygen-containing additives increasing the octane number of gasoline based on tertiary acetylenic alcohols is innovative and very relevant.

The problem of synthesis and creation of new oxygen-containing additives raising the octane number of gasoline in Kazakhstan has been little studied and so far remains at the level of scientific research and does not find recommendations for widespread industrial use.

The purpose of this work was to study the feasibility of using ethynylcyclohexanol as a component of automotive gasolines, both in pure form and in a mixture of methyl tert-butyl ether.

The results of the study showed that ethynyl cyclohexanol in all cases raises the octane number of AI-92 gasoline better, both in pure form and in mixture with MTBE.

The use of ECG will expand the resources of high-octane components, reduce the toxicity of gasolines and exhaust gases. It will allow to increase production of high-quality commercial gasoline for automobile engines and will ensure minimization of negative impact of exhaust gases on the environment.

Key words: oxygenate, octane number of gasoline, oxygen-containing additives, tertiary acetylenic alcohol, antiknocker, ethynylcyclohexanol.

Проблема повышения октанового числа бензинов до требуемого уровня во всем мире решается комбинированно: с одной стороны, совершенствованием технологий традиционных процессов переработки нефти – каталитического крекинга, алкилирования, изомеризации, обеспечивающих получение высокооктановых компонентов топлив, с другой, применением октаноповышающих добавок и присадок.

Одной из основных задач в улучшении экологических характеристик автомобильных бензинов является сокращение применения бензинов, содержащих тетраэтилсвинец (ТЭС) в качестве антидетонатора. Эта задача пока решена в Японии, США и Канаде. В некоторых странах: Голландии, Австрии, Дании, Бельгии, Швейцарии, Швеции, Финляндии, Норвегии и Германии разрешено вводить этиловую жидкость только в специальные высокооктановые сорта.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60-90% другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом. Кроме того, в этом случае возможно поддержание состава топливно-воздушной смеси, близкое к стехиометрическому, что обеспечивает такие оптимальные характеристики бензина, как плотность, вязкость, испаряемость, углеводородный состав, которые практически не влияют на токсичность отходящих газов. Но отказ от этилирования влечет за собой проблемы, связанные с обеспечением требуемого октанового числа бензина [1-4].

Над проблемами синтеза и создания новых кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина проводились исследования известными российскими учеными Даниловым А.М., Емельяновым В.Е., Онойченко С.Н., Капустиным В.М., Карповым С.А., Царёвым А.В. в стенах: Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина, ВНИИПП (Москва), МГУ, института органической химии, института нефтехимического синтеза РАН, института катализа СО РАН, ОАО «ВНИИНефтехим» и другие [5-6].

Добавление оксигенатов повышает детонационную стойкость, особенно легких фракций, полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Рекомендуемая концентрация оксигенатов в бензинах составляет 3-15% и выбирается с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в топливе не превышало 2,7%. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей. Кислородсодержащие присадки представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями. Наиболее перспективными среди них, как показал опыт их использования, оказались кислородсодержащие добавки, или оксигенаты: метанол метил-трет-бутиловый (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфиры (МТАЭ) и др. [5,7].

В то же время до сих пор не исследовано антидетонационные свойства третичных алифатических и циклических ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является инновационным и весьма актуальным.

Проблема синтеза и создания новых кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина в Казахстане мало изучена и пока только остается на уровне научных исследований и не находит рекомендации

для широкого промышленного использования.

В лаборатории ЛИП «Нефтехимия» Атырауского университета нефти и газа в течение последних несколько лет были проведены исследования на изучение свойств некоторых циклических третичных ацетиленовых спиртов, повышающих октановое число бензина. Полученные нами положительные результаты [8-13] указывают на необходимость продолжения исследований над новыми оксигенатами на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей использования этинилциклогексанола в качестве компонента автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-бутиловым эфиром.

Методы исследования. Циклический ацетиленовый спирт этинилциклогексанол (ЭЦГ) нами получен конденсацией циклогексанола с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового эфира. Константы синтезированного спирта, соответствуют литературным данным [14,15]. Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006.

Результаты и дискуссия. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензина нами определялось по приросту октанового числа бензина АИ-92 полученная с АЗС Казмунайгаз (г.Атырау, ул. Махамбета 83^а).

Эффективность кислородсодержащих присадок (оксигенатов) в качестве высокооктановых компонентов исследовали при введении их в бензин в концентрации от 3-х до 11% (масс.). В таблицах 1-3 представлены результаты добавки этинилциклогексанола (ЭЦГ) и метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) как в чистом виде, так и их в смеси на бензин АИ-92.

Таблица 1 - Изменение октанового числа бензина АИ-92, при добавлении МТБЭ

Бензины	МТАЭ , %	Октановое число, ИМ ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ ГОСТ 511-82		
		Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ	Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ
АИ-92	3	93,4	94,5	+1,1	83,9	84,5	+0,6
	5	-//-	95,4	+2,0	-//-	85,4	+1,5
	7	-//-	96,3	+2,9	-//-	86,3	+2,4
	11	-//-	98,6	+5,2	-//-	88,6	+4,7

Таблица 2 - Изменение октанового числа бензина АИ-92, при добавлении ЭЦГ

Бензин	Этинил цикло гексано л , %	Октановое число, ИМ ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ ГОСТ 511-82		
		Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ	Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ
АИ-92	3	93,4	95,0	+2,1	83,9	85,0	+1,1
	5	-//-	96,0	+4,6	-//-	86,5	+2,6
	7	-//-	98,5	+5,1	-//-	88,5	+4,6
	11	-//-	99,7	+7,9	-//-	90,9	+5,9

Таблица 3 - Изменение октанового числа бензина АИ-92, при добавлении МТБЭ+ЭЦГ (1:1)

Бензин	МТБЭ+ЭЦ Г (1:1) , %	Октановое число, ИМ ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ ГОСТ 511-82		
		Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ	Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ
АИ-92	3	93,4	94,3	+0,9	83,9	84,3	+0,4
	5	-//-	95,6	+2,2	-//-	85,6	+1,7
	7	-//-	98,3	+4,9	-//-	88,3	+4,4
	11	-//-	99,2	+5,8	-//-	89,2	+5,3

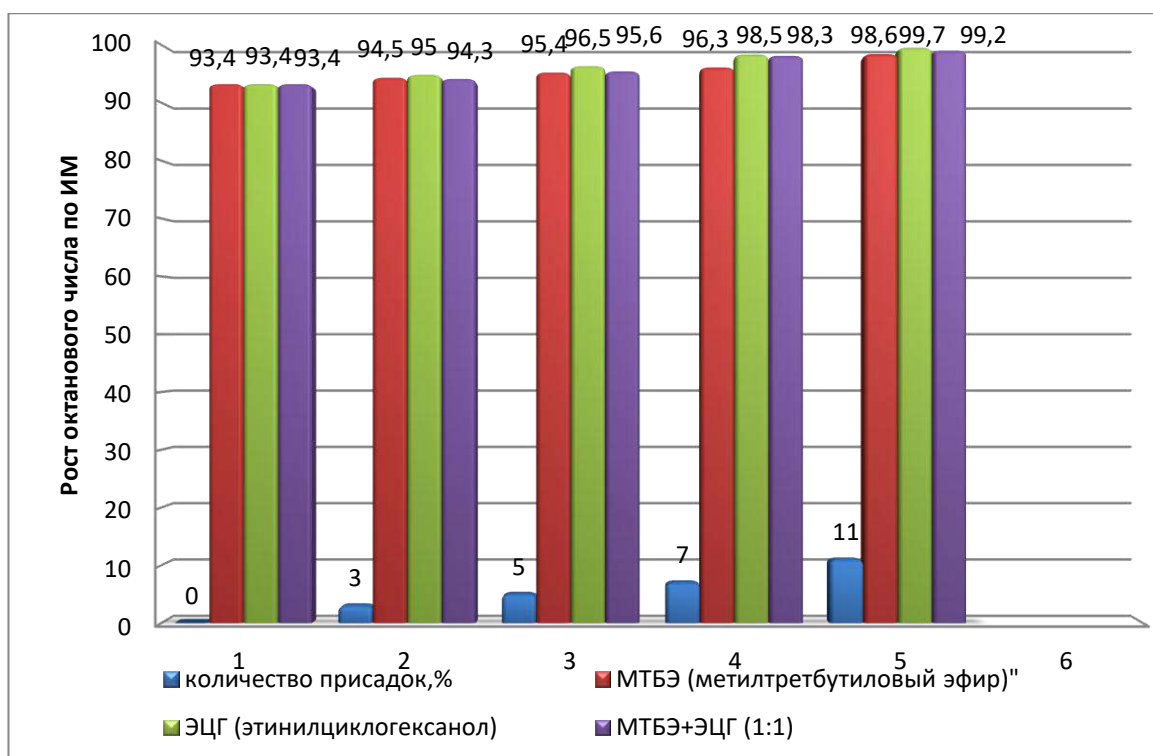


Рисунок 1- Изменение октанового числа бензина АИ-92 при добавлении кислородсодержащих присадок по ИМ

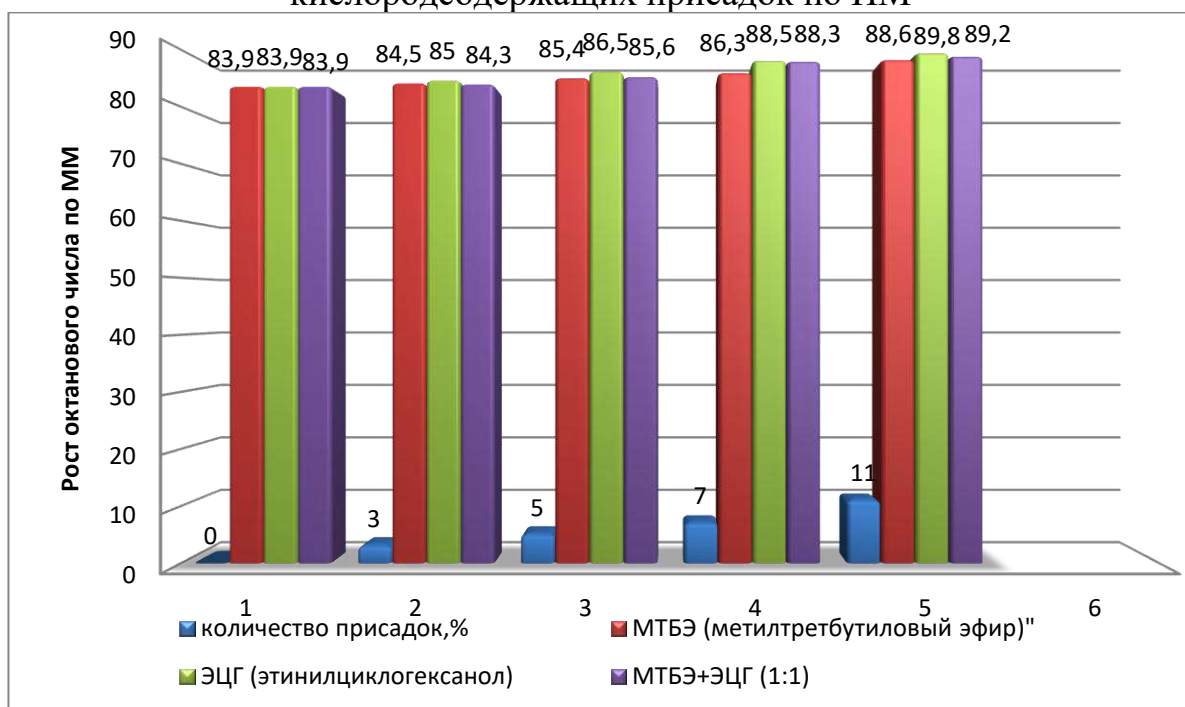


Рисунок 2- Изменение октанового числа бензина АИ-92 при добавлении кислородсодержащих присадок по ММ

Из рисунков 1 и 2 видно, что этинилциклогексанол во всех случаях повышает октановое число бензина АИ-92 лучше, как в чистом виде, так и в смеси с МТБЭ.

Таким образом, нами показано, что третичный ацетиленовый спирт – этинилциклогексанол можно использовать как кислородсодержащий

добавок автомобильных бензинов. Применение ЭЦГ позволит расширить ресурсы высокооктановых компонентов, снизить токсичность бензинов и отработавших газов. Позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечить минимизации отрицательного воздействия отработавших газов на окружающую среду.

Список литературы

1. Емельянов В.У. Проблемы производства автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. 2010. №3. С 10-13.
2. Данилов А.М.. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.: Химия, 1996, с.102-108.
3. Simultaneous enhancement of ethanol supplement 3n gasoline and its quality improvement/ Kiatkittipong Worapon, Thipsunet Piaporn, Goto Shigeo And others// Fuel Process. TecnoI. – 2009. -89,№ 2. – P.1365-1370.
4. Oxygenated gasoline additives: saturated heat capacities between (227 and 355) K/ Paramo R., Zouine M., Sobron F., Casanova C.// J. Chem. And Eng. Date. -2004.-49, № 1. – P.58-61.
5. Данилов А.М.. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. -288 с..
6. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: Свойства, ассортимент, применение –М.: ООО «Издательство Астрель»: 2003. -79 с.
7. Оксигенаты в автомобильных бензинах /В.М. Капустин, С.А. Карпов, А.В. Царёв. – М.: КолосС, 2011. – 336с.
8. Патент РК № 28915. Октаноповышающая добавка к бензину. Гиладов Е.Г., Сериков Т.П., Козырев Д.В. и др.// бюллетень № 6, 15.06.2015г.
9. Адидова А.С., Касьянова Л.З., Гиладов Е.Г., Панченко О.Ю. Сравнение эффективности метил-третбутилового эфира и этилциклогексанола на повышение октанового числа бензина УЗК.//Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXX Международной научно-технической конференции «Реактив-2016». – Уфа: Издательство «Реактив», 2016. – с.175-176
10. Адидова А.С., Касьянова Л.З., Панченко О.Ю., Гиладов Е.Г. Влияние этилциклопентанола на октановое число бензина // А. Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства: материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию города Нижнекамск: в 2-х т. Т. 1. – Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2016. – с.5-7.
11. А.С. Адидова, О.Ю. Панченко, Л.З. Касьянова, Е.Г. Гиладов, Сравнение эффективности метилтретбутилового эфира и этилциклогексанола на повышение октанового числа бензина УЗК// Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. (16 декабрь 2016г. г.Стерлитамак, Башкортостан) – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2016. –с45-46.

12. Бакытова А.К., Гиладжов Е.Г., Жамангариева С.М., Уразгалиева М.Д. Влияние метилтребутилового эфира и этинилциклогесанола на повышение октанового числа бензина риформинг// А. Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства: материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию города Нижнекамск: в 2-х т. Т. 1. – Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2016. – с.8-10.
13. Гиладжов Е.Г., Акимхан А.М., Сагинаев А.Т.. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового числа прямогонного бензина // Материалы Всемирного Конгресса инженеров и Ученых «Энергия будущего: инновационные сценарии и методы их реализации», – Т.3. –Алматы, 2017. – с.152-156.
14. Назаров И.Н. Избранные труды. М., Наука, 1961, 690 с.
15. Гиладжов Е.Г. Синтез и превращение метакриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов: Диссертация кандидата химических наук Алматы, 1988. 147 с.



УДК 665.633.2

ЭФФЕКТИВНОСТИ ОКСИГЕНАТОВ НА ПОВЫШЕНИЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНА УЗК

совместно с А.А. Ароновой, С.А.Изгалиевым, Н.Н.Себепкалиевой

*Вестник Казахстанской Национальной Академии естественных наук. -
Астана. -2018. - №1. - С.27-30.*

Среди проблем, связанных с антропогенным воздействием технического прогресса на окружающую среду, проблема сокращения вредных выбросов в атмосферу автомобильным транспортом занимает первое место [1-2]. Согласно требованиям Технического регламента на топлива Таможенного союза, использование металлосодержащих присадок с 2015 года полностью прекращено, поэтому большой интерес в качестве антидетонационной присадки представляют неметаллические соединения, а прежде всего оксигенаты.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60-90% другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом. Кроме того, в этом случае возможно поддержание состава топливно-воздушной смеси, близкое к

стехиометрическому, что обеспечивает такие оптимальные характеристики бензина, как плотность, вязкость, испаряемость, углеводородный состав, которые практически не влияют на токсичность отходящих газов. Но отказ от этилирования влечет за собой проблемы, связанные с обеспечением требуемого октанового числа бензина [1-4].

Добавление оксигенатов повышает детонационную стойкость, особенно легких фракций, полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Рекомендуемая концентрация оксигенатов в бензинах составляет 3-15% и выбирается с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в топливе не превышало 2,7%. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей.

Кислородсодержащие присадки представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями. Наиболее перспективными среди них, как показал опыт их использования, оказались кислородсодержащие добавки, или оксигенаты: метанол метил-трет-бутиловый (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфиры (МТАЭ) и др. [5-7].

В то же время до сих пор не исследовано антидетонационные свойства третичных ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является инновационным и весьма актуальным.

В лаборатории ЛИП «Нефтехимия» Атырауского университета нефти и газа в течение последних несколько лет были проведены исследования на изучение свойств некоторых циклических третичных ацетиленовых спиртов, повышающих октановое число бензина. Полученные нами положительные результаты [8] указывают на необходимость продолжения исследований над новыми оксигенатами на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей использования этинилциклогексанола в качестве присадки автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-бутиловым эфиром.

Методы исследования. Циклический ацетиленовый спирт этинилциклогексанола (ЭЦГ) нами получен конденсацией циклогексанола с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового эфира. Константы синтезированного спирта, соответствуют литературным данным [9,10]. Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс

методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006.

Результаты и дискуссия. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензина нами определялось по приросту октанового числа бензина УЗК (установки замедленного коксования) производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Эффективность кислородсодержащих присадок (оксигенатов) в качестве высокооктановых компонентов исследовали при введении их в бензин в концентрации от 3-х до 11% (масс.). В таблицах 1-2 представлены результаты добавки этинилциклогексанола (ЭЦГ) и метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ).

Таблица 1 – Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении МТБЭ

Бензин	МТБЭ кол- во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без доба в-ки	с добав -кой	приро ст ОЧИ	без доба в-ки	с доба в- кой	приро ст ОЧМ
АВТ $\rho = 0,7234$ г/см ³	3	65,2	67,3	+2,1	61,0	63,8	+2,8
	5	-//-	68,2	+3,0	-//-	64,5	+3,5
	7	-//-	70,2	+5,0	-//-	65,8	+4,8
	11	-//-	72,0	+6,8	-//-	66,7	+5,7
	15	-//-	73,0	+7,8	-//-	67,7	+6,7

Таблица 2 - Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении этинилциклогексанола

Бензин	ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без доба в-ки	с доба в-	прирос т ОЧИ	без доба в-ки	с доба в-	приро ст ОЧМ
АВТ $\rho = 0.7234$ г/см ³	3	65.2	68,4	+3,2	61,0	63,5	+2,6
	5	-//-	69,4	+4,2	-//-	64,1	+3,1
	7	-//-	70,5	+5,3	-//-	65,2	+4,2
	11	-//-	73,5	+8,3	-//-	68,2	+7,2
	15	-//-	75,0	+9,8	-//-	69,9	+8,9

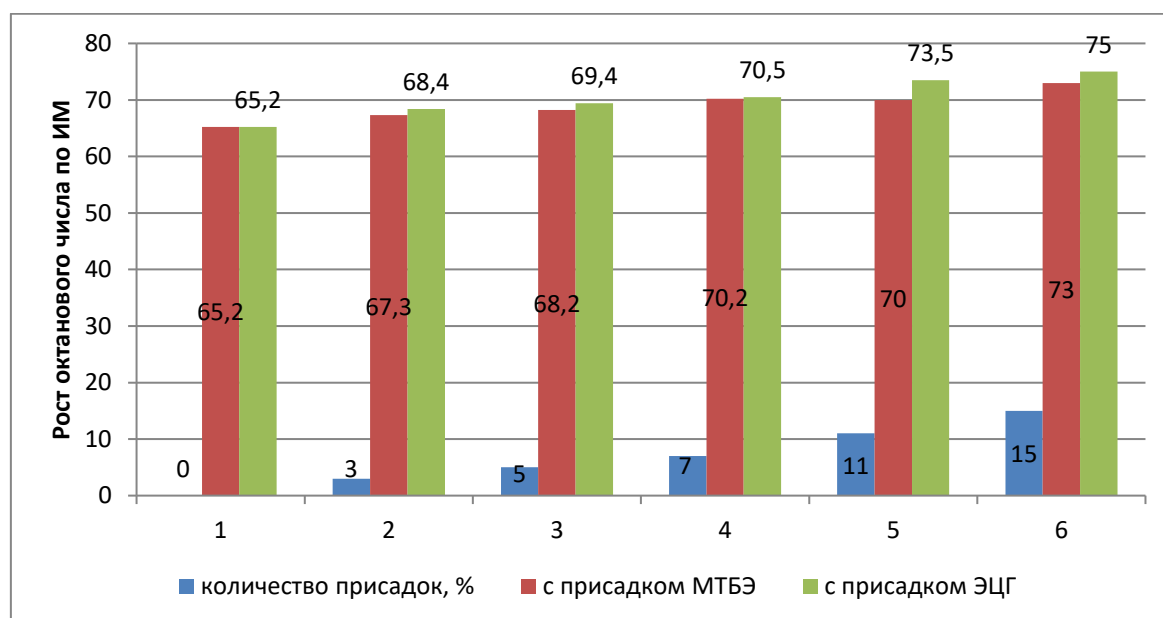


Рис.1- Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении МТБЭ и этинилциклогексанола по ИМ

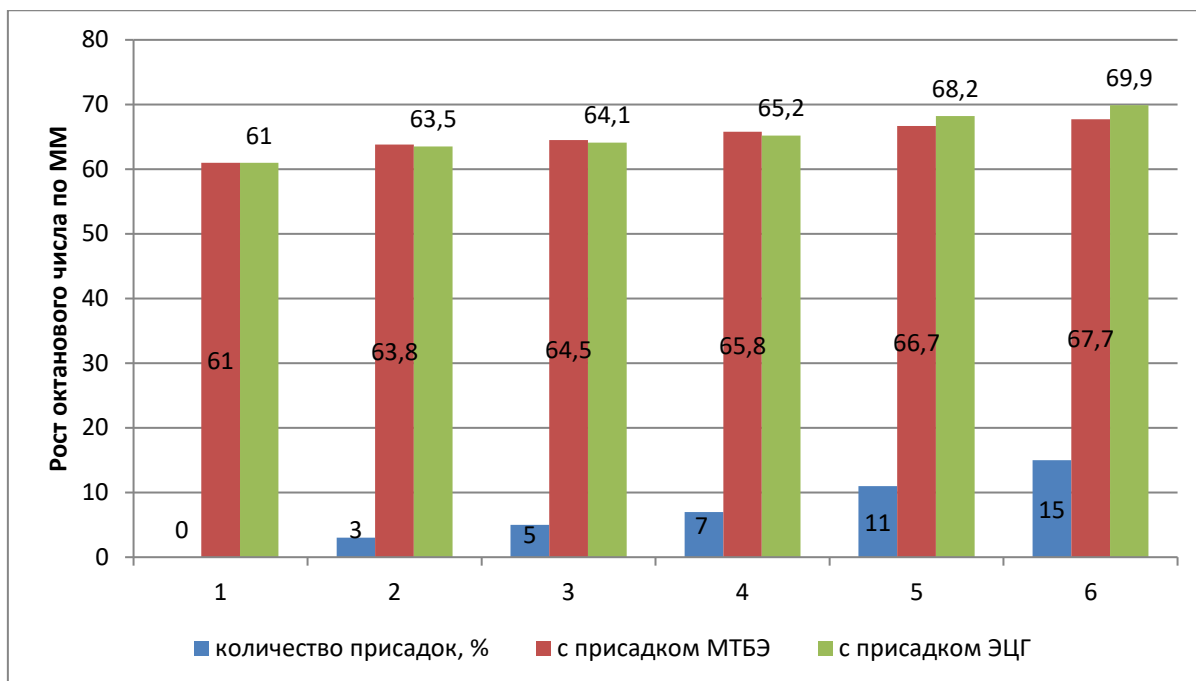


Рис.2- Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении МТБЭ и этинилциклогексанола по ММ.

Из рисунков 1 и 2 видно, что этинилциклогексанол повышает октановое число бензина УЗК даже при его содержании в меньшем количестве, чем метил-*трет*-бутиловый эфир.

Как показал проведенный литературный поиск большой эффект достигается от действия смеси присадок вследствие проявления синергетического эффекта [1,2,5,6,11]. Поэтому на втором этапе исследований была проверена эффективность применения бинарных присадок, состоящих из этинилциклогексанола и метил-*трет*-бутиловый эфира. Октановые числа смешения присадок в бензине УЗК представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении МТБЭ+ЭЦГ (1:1)

Бензин	МТБЭ+ЭЦГ (1:1), %	Октановое число, ИМ ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ ГОСТ 511-82		
		Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ	Без до бавки	С до бавки	При рост ОЧ
АИ-92	3	65,2	70,6	+5,4	61,0	60,6	-0,4
	5	-//-	71,4	+6,2	-//-	61,4	+0,4
	7	-//-	73,6	+8,4	-//-	63,6	+2,6
	11	-//-	74,4	+9,2	-//-	64,4	+3,4
	15	-//-	75,9	+10,7	-//-	66,2	+5,2

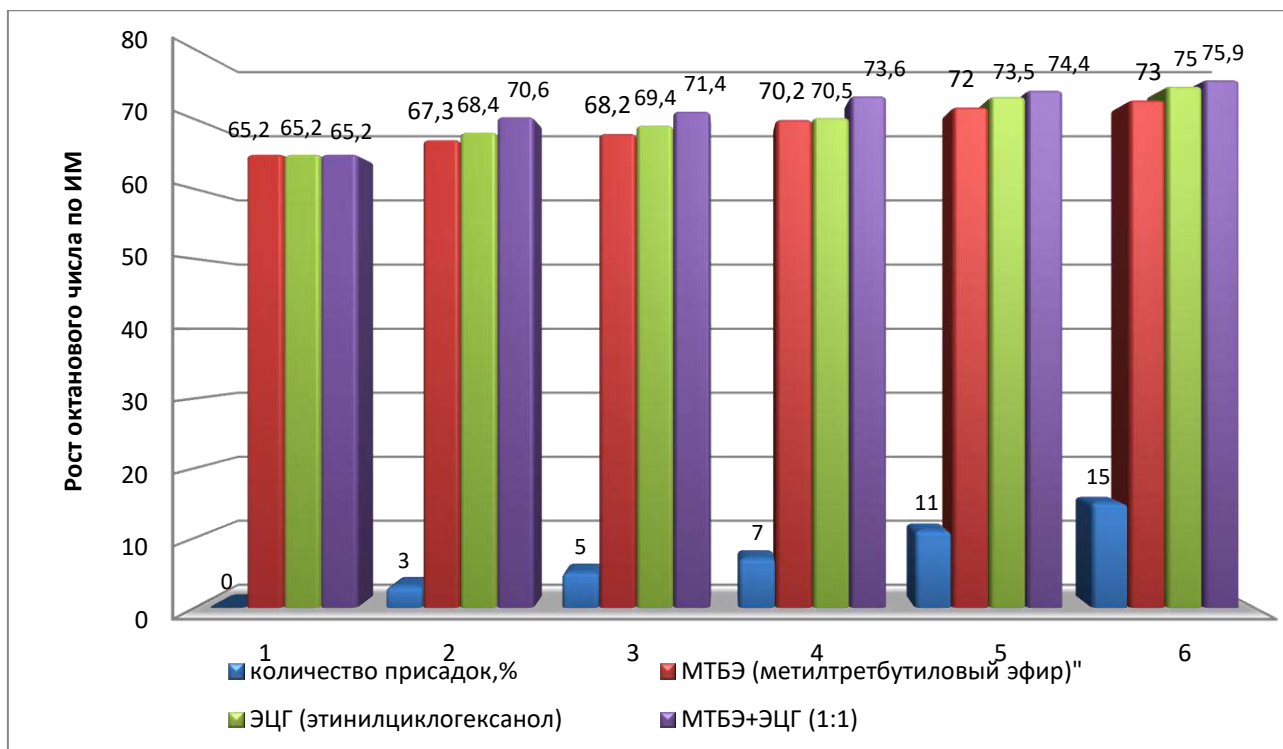


Рисунок 3- Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении кислородсодержащих присадок по ИМ

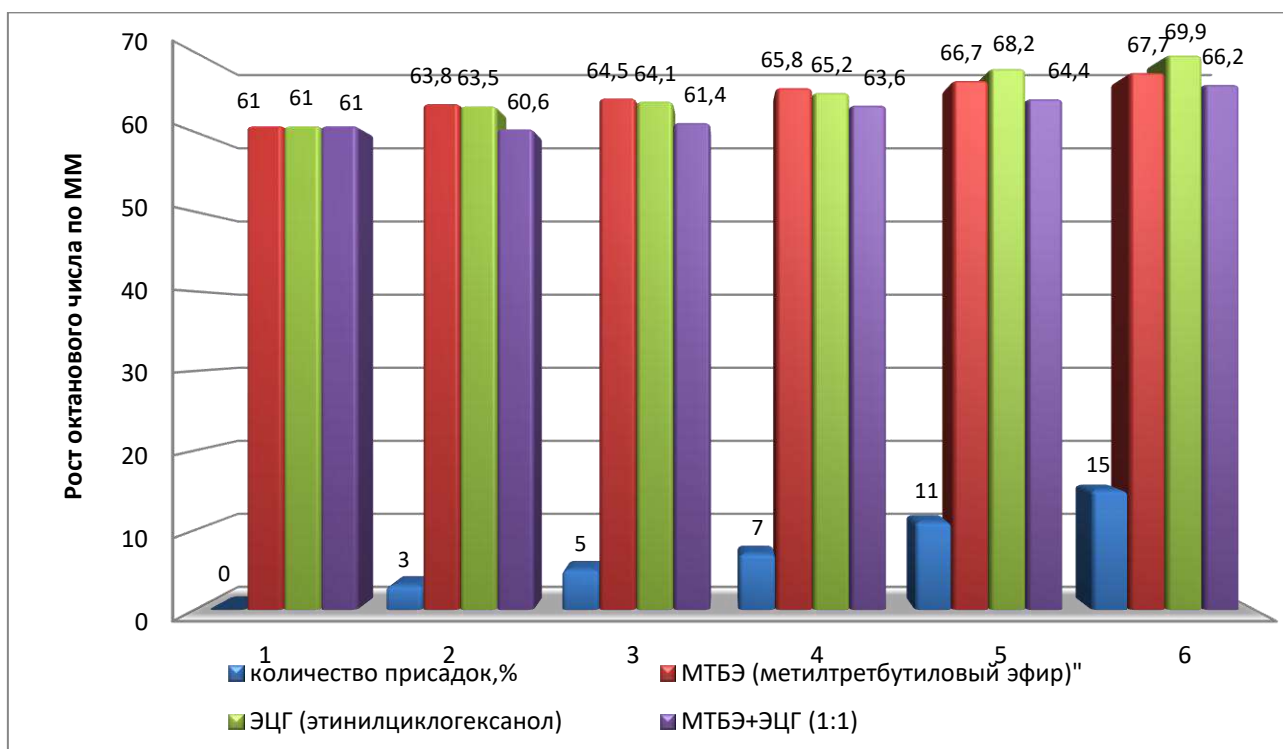


Рисунок 4- Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении кислородсодержащих присадок по ММ

На рисунке 3 при исследовательском методе видно, во всех случаях повышение октанового числа за счет усиления синергетического эффекта.

При этом не наблюдается влияния синергетического эффекты при моторном методе исследований.

Таким образом, нами показано, что третичный ацетиленовый спирт – этинилциклогексано́л можно использовать как кислородсодержащий добавок автомобильных бензинов. Применение ЭЦГ позволит расширить ресурсы высокооктановых компонентов, снизить токсичность бензинов и отработавших газов. Позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечить минимизации отрицательного воздействия отработавших газов на окружающую среду.

Список литературы

5. Емельянов В.У. Проблемы производства автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. 2010. №3. С 10-13.
6. Данилов А.М.. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.: Химия, 1996, с.102-108.
7. Simultaneous enhancement of ethanol supplement 3n gasoline and its quality improvement/ Kiatkittipong Worapon, Thipsunet Piaporn, Goto Shigeo And others// Fuel Process. Tecnol. – 2009. -89,№ 2. – P.1365-1370.
8. Oxygenated gasoline additives: saturated heat capacities between (227 and 355) K/ Paramo R., Zouine M., Sobron F., Casanova C.// J. Chem. And Eng. Date. -2004.- 49, № 1. – P.58-61.
9. Данилов А.М.. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. -288 с..
- 10.Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: Свойства, ассортимент, применение –М.: ООО «Издательство Астрель»: 2003. -79 с.
- 11.Оксигенаты в автомобильных бензинах /В.М. Капустин, С.А. Карпов, А.В. Царёв. – М.: КолосС, 2011. – 336с.
- 12.Патент РК № 28915. Октаноповышающая добавка к бензину. Ги́лажов Е.Г., Сериков Т.П., Козырев Д.В. и др.// бюллетень № 6, 15.06.2015г.
- 13.Назаров И.Н. Избранные труды. М., Наука, 1961, 690 с.
- 14.Ги́лажов Е.Г. Синтез и превращение метакриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов: Диссертация кандидата химических наук Алматы, 1988. 147 с.
- 15.А.А.Гуреев,И.В.Коротков, Г.И. Левинсон, Г.Н.Баранова Применение эфиров в качестве высокооктановых компонентов бензинов//Химия и технология топлив и масел-1983.№6.-с.6-8.

●●●●●●●●●●

ИЗУЧЕНИЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДОВ ЗАМАЗУЧЕННОЙ ПОЧВЫ ИЗ ПРОМ-ЗОНЫ НГДУ-1 АО «ОЗЕНМУНАЙГАЗ»

совместно с А.Т. Сагинаевым, М.М. Кожабергеновым, А.А. Ароновой

*Материалы международной научно-практической конференции
«Современные тренды высшего образования и науки в области химической и
биохимической инженерии». - Алматы: «Қазақ университеті». - 2018. - С. 63-
65.*

Резюме. Широкомасштабное нефтезагрязнение окружающей среды, а также возрастающий объем добычи нефти в Республике Казахстан вызывает на первый план проблему локализации, устранения загрязнений и разработку способа утилизации нефтезагрязненных почв. Целью данной работы является изучение уровня загрязнения и свойств углеводородов замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз».

Наиболее распространенным в мире загрязняющим веществом считаются нефтепродукты, что связано с широким использованием их в качестве энергоносителей и в качестве универсального химического сырья. Важной особенностью нефтепродуктов является их жидкое фазовое состояние, способствующее быстрому распределению загрязняющих веществ в окружающей среде в результате активной геохимической миграции в воде и литосфере, т.е. в почвах, зоне аэрации и грунтовых водах.

В отдельных регионах страны в качестве ориентировочно допустимых уровней используют «фоновые значения», содержания углеводородов в почве или такое содержание нефтепродуктов, при котором за счет самоочищающейся способности почвы в течение одного года восстанавливается продуктивность растений или восстанавливаются микробиологические процессы. В настоящее время принято для земель несельскохозяйственного назначения такие пределы следующие:

- легкий - 1 уровень – 1000...5000 мг/кг;
- средний - 2 уровень - 5000...10000 мг/кг;
- тяжелый - 3 уровень – свыше 10000 мг/кг.

При определении уровня загрязнения замазученной почвы из промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1 мы использовали методику [1] ПНДФ 16.1:2.21-98. Установлено, что в среднем на 1 кг замазученной почвы содержание углеводородов нефти составляют 119,294 г., в процентном выражении 13%.

С целью изучения физико-химических характеристики углеводородов содержащего в замазученной почвы, проводили экстракцию замазученного

грунта с двух кратным объемом гексана. Из экстракта отогнали гексана путем перегонки и получили вязкого темно-коричневого цвета нефти.

Характеристики нефти выделенных из замазученной почвы исследовали различными физико-химическими методами в соответствии ГОСТом для нефти и нефтепродуктов [2-6]. Результаты исследований физико-химических свойств нефти, выделенных из замазученной почвы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика нефти, выделенной из замазученной почвы промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз»

<i>Характеристики</i>	<i>Показатели</i>
Содержание углеводов, %	13
Содержание мех примесей (песок), %	87
Плотность, ρ_4^{20} , г/см ³	0,883
Температура застывания, °С	31
Молекулярный вес	280
Фракционный состав по ГОСТ 2177-82:	
Температура начала кипения, °С	110
Выкипает до температуры, °С, об. %	
до 200	2,0
до 250	4,3
до 300	15,7
до 350	48,2

Выводы. Исследован уровень «фоновое значения» от содержания углеводов нефти в замазученной почве из промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1. Уровень загрязнения замазученной почвы относится к третьему уровню фоновое значения, т.е. самоочищающиеся способности почвы очень тяжелые. Изучены характеристики нефти, выделенной из замазученной почвы с использованием различных современных физико-химических методов анализа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ПНДФ 16.1:2.21-98 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «ФЛЮОР АТ-02».
2. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
3. ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Определение динамической вязкости смазочных масел при низкой температуре.
4. ГОСТ 2117-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
5. ГОСТ 6356-75 Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.
6. ГОСТ 20287-74 Нефть и нефтепродукты. Метод определения температуры застывания.

●●●●●●●●●●

УКРЕПЛЕНИЕ ГРУНТОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЯЖУЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

совместно с А.А. Ароновой, С.А. Изгалиевым, Г. Хасановой

Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Экология и нефтегазовый комплекс». - Атырау, - 2018. - С.312-319.

Аннотация. При укреплении грунтов вяжущими происходят физико-механические, физико-химические и химические процессы, в результате которых формируется прочный водо- и, морозостойкий дорожно-строительный материал — укрепленный грунт. При укреплении грунтов органическими вяжущими формируется коагуляционная структура, возникающая при соприкосновении агрегатов частиц между собой через тонкие прослойки жидкости — дисперсной среды. Коагуляционные структуры отличаются от кристаллизационных следующими свойствами: относительно малой прочностью, ярко выраженной пластичностью, предельной тиксотропностью, высокой эластичностью. В настоящей работе приведены результаты исследования по применению замазученной почвы, в качестве органического вяжущего материала для укрепления грунтовых дорог. Авторами исследованы свойства замазученных почв с территории НГДУ «Прорванефть» и возможность его использования в качестве органических вяжущих для укрепления грунтов. В результате исследований разработан новый способ утилизации отходов нефтегазодобычи — замазученных почв путем использования в качестве органического вяжущего для укрепления грунтов в строительстве грунтовых дорог. Разработанный новый способ утилизации замазученных почв имеет следующие преимущества: а) дает возможность квалифицированно использовать замазученные грунты на нефтепромыслах для строительства внутрипромысловых грунтовых дорог. б) позволяет расширить сырьевую базу для получения строительных материалов при строительстве дорог; в) решает одну из важнейших задач охраны окружающей среды в области охраны почв. г) она является реальным инновационным проектом для строительства внутрипромысловых грунтовых дорог III -V технической категории соответствующей с прочностью 1- II класса по СН 25-74. Значительным преимуществом предлагаемого способа является его доступность и исключение необходимости в его специальном приготовлении, что значительно упрощает процесс укрепления грунта.

Ключевые слова: Грунт, укрепление, органические вяжущие, замазученная почва, утилизация, нефтегазодобыча, внутри промысловая, строительство, дорога.

В районах дорожного и аэродромного строительства, где нет каменных материалов, возникает необходимость в перевозках их за сотни километров, что увеличивает первоначальную стоимость этих материалов примерно в 4-6 раз и является причиной удорожания строительства. Наиболее распространенным местным материалом являются грунты. Поэтому весьма актуальна разработка методов укрепления грунтов.

Грунт - это любая горная порода, почва или твердые техногенные продукты, представляющие собой многокомпонентную систему, изменяющуюся во времени. Грунты используют как основание, среду или материал для возведения зданий и инженерных сооружений. По характеру структурных связей грунты подразделяют: с жесткими структурными связями (класс скальных грунтов), к которым относят магматические метаморфические и осадочные сцементированные горные породы; без жестких связей (класс нескальных пород) между отдельными частицами, к которым относят осадочные несцементированные грунты (валунный, галечниковый, гравийный, песчаный, супеси, суглинки, глины). К этому же классу относят техногенные продукты (шлаки, золы, формовочную землю, шламы, хвосты обогатительных фабрик и др.) [1].

Укрепленные грунты — грунты, обработанные в установке или на месте производства строительных работ различными вяжущими с добавками активных веществ различного назначения. При этом в результате сложных и разнообразных химических, физико-химических и физических процессов все компоненты смеси необратимо утрачивают свою дисперсность и грунтовая смесь превращается в прочный водо- и морозостойкий монолит.

По методу укрепления грунты подразделяют на: *укрепленные неорганическими* вяжущими материалами или неорганическими отходами промышленности; *укрепленные органическими* вяжущими или органическими отходами промышленности; *комплексно укрепленные*, т. е. неорганическими вяжущими в сочетании с органическими, или неорганическими вяжущими в сочетании с различными добавками, или органическими вяжущими также в сочетании с различными добавками, или органическими либо неорганическими отходами промышленности в сочетании с добавками различных химических веществ. В дорожном и аэродромном строительстве широко проверено практикой, что грунт при определенных соотношениях щебеночных или гравийных зерен, песчаных, пылеватых и глинистых частиц приобретает достаточную устойчивость. Такой грунт называют *оптимальным* по гранулометрическому составу и другим свойствам [2,3,7].

При укреплении грунтов органическими вяжущими формируется коагуляционная структура, возникающая при соприкосновении агрегатов частиц между собой через тонкие прослойки жидкости — дисперсной среды. Коагуляционные структуры отличаются от кристаллизационных следующими свойствами: относительно малой прочностью, ярко

выраженной пластичностью, предельной тиксотропностью, высокой эластичностью.

Для укрепления грунтов органическими вяжущими материалами применяют жидкие битумы, битумные эмульсии, жидкие каменноугольные дегти, высокосмолистые нефти и синтетические смолы. В зависимости от вязкости применяют жидкие битумы марок СГ 25/40, С Г 40/70, СГ 70/130, МГ 25/40, МГ 40/70, МГ 70/130. Допускается применять вместо жидких битумов высокосмолистые нефти, условная вязкость которых по стандартному вискозиметру при отверстии диаметром 5 мм и температуре 60°С должна быть не менее 7 с, а содержание фракций, выкипающих до 360°С, допускается до 35 % по объему. Битумные эмульсии применяют анионные прямого типа медлен- но распадающиеся или катионные, а также битумные пасты, приготовленные на твердом эмульгаторе типа извести. Грунты, укрепленные органическими вяжущими, формируют коагуляционную структуру и характеризуются упруговязкопластичными свойствами и достаточно высокой водо- и морозостойкостью [3-7].

Как показано из литературы, что при строительстве грунтовых дорог применяются в качестве органических вяжущих жидкие битумы, битумные эмульсии, высокосмолистые нефти, синтетические смолы и т.п.

Нами с целью повышения и укрепления несущей способности слабых (пылеватых и тяжелых пылеватых) грунтов Атырауской области, изучены вяжущие свойства отходов нефтегазодобычи – замазученные грунты.

В начале исследований мы провели предварительные исследования свойств замазученных почв из скважин НГДУ «Прорванефть».

Определено, что в исследованных образцах содержание вяжущих нефтепродуктов колеблется от 6,4 до 24,3 вес. %. Установлена перспективность замазученных грунтов скважин №№ 63, 62, 60, 61 в качестве вяжущих для укрепления грунтов при строительстве нижних слоев грунтовых дорог по СН 25-74 и СНиП 3.06.03- 85

На основании проведенной работы нами создана рецептура состава для укрепления грунтовых дорог с применением замазученных почв. Сравнительная характеристика физико-механических свойств грунтов, укрепленных предлагаемыми нами составами в сравнении с известным составом, приведена в таблице 1. Как видно из таблицы 1, грунт, укрепленный предлагаемым вяжущим составом, даже при меньшем содержании углеводородов нефти в составе, имеет высокую прочность, и кроме того, в 2 раза улучшается водоустойчивость.

Таблица 1 – Характеристика физико-механических свойств грунтов, укрепленных замазучеными почвами

Состав	Содержание УВН* в грунте, %	Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, МПа, при 20°С	Набухание, об. %	Водонасыщение, об. %
Известный	10	0,37	2,8	7,7
Предлагаемый				
1	6,4	0,41	1,05	2,75
2	7,6	0,42	1,0	2,85
3	6,1	0,39	1,05	2,75
4	6,3	0,4	1,05	2,65
5	6,8	0,5	0,93	2,6
6	10,3	0,5	0,8	2,5
7	7,2	0,45	1,0	2,6

* УВН – углеводороды нефти

Таблица 2 - Результаты испытания физико-механических свойств по разработанным составам № 1 и № 2 для укрепления грунтов

Физико-механические свойства	Норма СП 25-74 для грунтов, укрепленных жидкими битумами, каменноугольными дегтями с добавкой активных и поверхностно активных веществ или без добавки	Замазученные грунты по слоям отбора					
		Верхний слой		Средний слой		Нижний слой	
		Состав №1	Состав №2	Состав №1	Состав №2	Состав №1	Состав №2
Предел прочности при сжатии неводонасыщенных образцов при 20° С, кгс/см ² , не менее	12	12,2	14,1	10,4	11,1	12,90	14,9
То же при 50° С, кгс/см ² *, не	7	7,1	8,2	6,1	6,4	7,5	8,6

менее							
Предел прочности при сжатии неводонасыщенных образцов при 20° С, кгс/см ² , не менее	6	8,1	9,4	6,9	7,4	8,6	9,9
Набухание, % объема, не более	5	1,30	1,1	2,01	1,7	1,35	1,1
Капиллярное водонасыщение, % объема, не более	5	3,0	3,2	3,0	3,4	3,1	3,2
Коэффициент морозостойкости, не менее	0,6	0,66	0,67	0,65	0,67	0,70	0,73

Таблица 3 - Результаты испытания физико-механических свойств по разработанным составам № 3 и № 4 для укрепления грунтов

Физико-механические свойства	Показатели по классам прочности		Замазученные грунты по слоям отбора					
			Верхний слой		Средний слой		Нижний слой	
	I	II	Состав №3	Состав №4	Состав №3	Состав №4	Состав №3	Состав №4
Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов при 20 С, кгс/см ² ,	40-25	25-15	49,3	65,2	55,4	59,0	62,3	103,0
Предел прочности при сжатии при 50 С, кгс/см ² , не	20	12	18,4	19,7	14,0	18,7	12,3	23,1

менее								
Предел прочности при растяжении при изгибе водонасыщенных образцов при 20° С, кгс/см ² , не менее	10	6	27,4	36,2	30,8	32,8	34,6	57,2
Коэффициент морозостойкости, не менее	0,85	0,8	0,85	0,86	0,85	0,85	0,86	0,87
Водонасыщение, % объема, не более	3	5	Не более 3	Не более 3	Не более 3	Не более 3	Не более 3	Не более 3

Затем нами для разработки состава вяжущих взяты пробы замазученных почв из трех слоев (нижнего, среднего и верхнего) с шламонакопителя НГДУ «Прорванефть». Определено, что замазученные почвы из шламонакопителя НГДУ «Прорванефть» содержат следующие количества углеводородов нефти (УВН):

- верхний слой - 18% от общего веса;
- средний слой - 17,6% от общего веса;
- нижний слой - 18,6% от общего веса.

В подборках состава рецептуры использованы следующие материалы:

- супесчано-суглинистый грунт Атырау с числом пластичности от 5 до 9;

- цемент М-400 (портландцемент с активностью 412 кг/см. Усть-Каменогорский);

- щебень фракции 5-20 мм. Мугоджарский (изверженный комплекс), Актюбинской области, карьер Коктас, с маркой по дробимости М1200.

Как видно из таблицы 2 и 3 по результатам испытаний, применение замазученных грунтов из шламонакопителя НГДУ «Прорванефть» по составам № 1 и № 2 соответствует требованиям к грунтам, укрепленным органическими вяжущими по СН 25-74, для устройства нижних слоев оснований и покрытий на дорогах IV - V технической категории, так что их можно применять для нижнего слоя. Составы № 3 и № 4 удовлетворяют и даже превосходят требования к грунтам, укрепленным органическими вяжущими совместно с цементом по СН 25-74, для устройства верхних слоев оснований и покрытий дорог III - V технической категории.

Нами по результатам исследований вяжущих свойств замазученных почв для укрепления нижних и верхних слоев грунтовых дорог заявлен и получен патент на полезную модель Республики Казахстан [8].

Таким образом, с целью разработки способов утилизации отходов нефтегазодобычи – замазученные почвы, нами исследованы свойства

замазученных почв с территории НГДУ «Прорванефть» и возможность его использование в качестве органических вяжущих для укрепления грунтов. В результате исследований разработан новый способ утилизации отходов нефтегазодобычи – замазученных почв путем использования в качестве органического вяжущего для укрепления грунтов в строительстве грунтовых дорог.

Разработанный новый способ утилизации замазученных почв имеет следующие преимущества:

а) дает возможность квалифицированно использовать замазученные грунты на нефтепромыслах для строительства внутрипромысловых грунтовых дорог;

б) позволяет расширить сырьевую базу для получения строительных материалов при строительстве дорог;

в) решает одну из важнейших задач охраны окружающей среды в области охраны почв;

г) она является реальным инновационным проектом для строительства внутрипромысловых грунтовых дорог III -V технической категории соответствующей с прочностью I- II класса по СН 25-74.

Значительным преимуществом предлагаемого способа является его доступность и исключение необходимости в его специальном приготовлении, что значительно упрощает процесс укрепления грунта.

Выводы. Таким образом, применение замазученной почвы в качестве органического вяжущего дает возможность квалифицированно использовать замазученные грунты на нефтепромыслах, которые в настоящее время загрязняют окружающую среду.

Новый метод использования замазученной почвы. расширить сырьевую базу для получения строительных материалов в строительстве дорог. Решает одну из важнейших задач охраны окружающей среды в области охраны почв.

Список литературы

1 Дорожно-строительные материалы: Учеб. Для вузов/ И.М. Грушко, И.В. Королев, И.М. Борщ, Г.И. Мищенко. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Транспорт, 1991. -357с.

2 Грушко И.М., Золотарев В.А., Глушенко Н.Ф. и др. Испытания дорожно-строительных материалов. – М., Транспорт, 1985. – 200с.

3 Пособие по строительству покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов из грунтов, укрепленных вяжущими материалами, к СНиП 3.06.03.85 и СНиП 3.06.06-88. – Союздорнии. М., 1990.-205с.

4 ҚР СТ 1218 – 2003 Жол және аэролаң құрылыстарына арналған органикалық тұтқыштар негізіндегі материалдар. Сынау әдістері.

5 ҚР СТ 973 – 2004 Жол және аэроалаң құрылысына арналған тас материалдар және бейорганикалық тұтқыштармен өңделген қайраңдар. Техникалық шарттар.

6 СТ РК 973 – 2004 Материалы каменные и грунты, обработанные неорганическими вяжущими, для дорожного и аэродромного строительства. Технические условия.

7 СН 25-74 - Инструкция по применению грунтов, укрепленных вяжущими материалами, для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов. – М., Стройиздат, 1975. -128с.

8 Патент полезные модели №2334 РК Состав для укрепления грунтовых дорог./ Е.Г. Гиладжов, А.Т.Сагинаев, Сорокина Т.В., Идрисова Э.К.; Опубликовано бюллетень №16, 2017год.



УДК 631.4:551.4+63 1.42

Исследования свойств замазученных почв из скважин НГДУ «Прорванефть»

совместно с А.Т. Сагинаевым, Н.Р. Букейхановым, А.А. Ароновой

Антропогенная угроза безопасности. Монография. - Познань. - 2018. - С.6-10.

Ключевые слова: Экология, почва, загрязнения, Казахстан, нефть

Резюме. *Исследованы свойства замазученных почв с территории НГДУ «Прорванефть» и показано возможность его использование в качестве органических вяжущих для укрепления грунтов.*

ВВЕДЕНИЕ.

Республика Казахстан является нефтедобывающей страной с объемом добычи около 83 млн. тонн нефти и газового конденсата в год. На эксплуатируемых нефтепромыслах пробурено более 100 000 разведочных и эксплуатационных скважин, каждая из которых в той или иной степени является источником загрязнения окружающей среды.

Нефтепродукты высокотоксичны для живых организмов и по существующей классификации относятся к 1-му классу опасности. Загрязнение почв и атмосферного воздуха углеводородами вызывает у населения тяжелые формы гепатита, болезни органов дыхания, туберкулез и злокачественные опухоли [1].

Нефтехимическое загрязнение почв отмечается и площади всех дей-

ствующих нефтегазовых месторождений и связано с нерациональным их освоением. Нефтяные залежи приурочены к осадочным стратиграфическим горизонтам от четвертичных до девонских отложений на глубинах 1500-3000 м, но особенно богаты углеводородным сырьем пермо-триасовые, юрские и меловые отложения, вскрытые на глубинах 3000-4000. Наиболее крупные промышленные запасы нефти открыты и интенсивно разрабатываются с 1930 г. на Эмбинском (Доссоре с 1911г., с 1965 г. Мангышлаке, Узень. Жетыбай, Каламкас, Каражанбас). На АО "Эмбаунайгаз" действуют 1688 эксплуатационных и 355 нагнетательных скважин. [2-3].

МЕТОДИКА.

С целью повышения и укрепления несущей способности слабых (пылеватых и тяжелых пылеватых) грунтов Атырауской области, изучено вяжущие свойства отходов нефтегазодобычи – замазученные грунты.

Пробы замазученной почвы пронумеровали следующим образом:

Место отбора замазученных грунтов	Лабораторный номер образца
Скв. № 63	
Скв. № 62	2
Скв. № 57	3
25/26	4
коллектор	5
Скв. № 60	6
Скв. №51	7

Содержание нефтепродуктов определялось весовым методом путем экстракции бензолом, результаты экспериментальных данных приведены в таблице 1.

Были заформованы образцы с пробами №№ 1-7 (проба № 4 не использовалась) на определение степени пригодности при стабилизации (закреплении) слабоустойчивых (пушонистых) грунтов Атырауской области.

Предварительные испытания (1 этап) проведены на степень размокаемости заформованных образцов, погруженных на $1/2 h$ в воду. Результаты исследования показали:

Смесь № 1 – 100% грунт пушонистый, размокание комков в воде после 5 часов.

Смесь № 2 – грунт 50%, проба № 1+№ 2 - 50%, через 24 часа размокания нет (капиллярное поднятие почти отсутствует).

Смесь № 3 – грунт 50%, проба № 3 + № 5 - 50%, через 24 часа размокание очень слабое (подмыв нижней части), капиллярное поднятие небольшое.

Смесь № 4 – грунт 50%, проба № 6 + № 7 - 50%, через 24 часа размокания нет (капиллярное поднятие отсутствует).

Таким образом, определено, что в исследованных образцах содержание вяжущих нефтепродуктов колеблется от 6,4 до 24,3 вес. %. Установлена перспективность замазученных грунтов скважин №№ 63, 62, 60, 61 в качестве вяжущих для укрепления грунтов при строительстве нижних слоев

грунтовых дорог по СН 25-74 и СНиП 3.06.03- 85 в соотношении 50:50 с пушонистым грунтом г. Атырау. Показано также, что для строительства грунтовых дорог могут применяться в качестве вяжущего не все замазученные грунты.

На основании проведённой работы нами создана рецептура состава для укрепления грунтовых дорог с применением замазученных почв. Приготовление образцов и их испытание проводили согласно методикам [4,5].

Сравнительная характеристика физико-механических свойств грунтов, укрепленных предлагаемыми нами составами в сравнении с известным составом, приведена в таблице 2. Как видно из таблицы, грунт, укрепленный предлагаемым вяжущим составом, даже при меньшем содержании углеводородов нефти в составе, имеет высокую прочность, и кроме того, в 2 раза улучшается водоустойчивость.

Предлагаемым способом можно получать вяжущие составы для укрепления грунтов нижнего слоя основания грунтовых дорог.

Предлагаемое вяжущее не уступает по эффективности действия требованиям СН 25-74 для грунтов, укрепленных органическими вяжущими, оно придает высокую прочность грунтам и более чем в 2 раза улучшает водоустойчивость ГРУНТОВ, чем известное вяжущее.

Таким образом с целью разработки способов утилизации отходов нефтегаздобычи – замазученные почвы, нами исследованы свойства замазученных почв с территории НГДУ «Прорванефть» и показано возможность его использование в качестве органических вяжущих для укрепления грунтов. Разработанный нами новый способ утилизации замазученных почв имеет следующие преимущества: а) дает возможность квалифицированно использовать замазученные грунты на нефтепромыслах для строительства внутри промысловых грунтовых дорог, использование в настоящее время загрязняет окружающую среду б) позволяет расширить сырьевую базу для получения строительных материалов при строительстве дорог; в) решает одну из важнейших задач охраны окружающей среды в области охраны почв.

Литература

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. – Л.; Химия, том III, 1977. –с. 668.
2. Gilazhov E.G., Diarov M.D., Mulikov R.R. The Environment of and Oil and Gas Sector. 5 volumes. –Almaty: Nur-Print, 2006. Volume 4. State of the environment of the North Caspian Sea and the Northern Part of Atyrau Oblast and Enhancement Measusres.-pp.548.
3. Диаров М.Д. Прогрессирующем влиянии добычи подсолевых нефтей Тенгизского (и Кашаганского) месторождения на здоровье населения Атырауской области.//Вестник АИНГ, 2016.№3.с.38-48.

4. СН 25-74 Инструкция по применению грунтов, укрепленных вяжущими материалами, для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов. – М., стройиздат, 1975. – с.135.

5. Грушко И.М., Золотарев В.А., Глушенко Н.Ф. и др. Испытания дорожно строительных материалов. – М., Транспорт, 1985. – 200с.

Таблица 1 - Содержание нефтепродуктов в замазученных грунтах в образцах №№ 1-7

№№ образцов	Параметры									Примечание
	q -вес чашки, тары	вес на- вески	q ₁ - вес чашки с навеской	вес рас- творите- ля	q ₂ - вес чашки с навеской и раство- рителем	вес филт- рата	q ₃ - вес чашки с навеской после от- мывки	q ₄ - вес вяжущего в граммах	q ₅ - со- дер- жание вяжу- щего в %	
1	30,0	5,7	35,7	27,1	62,8	26,4	36,4	0,7	12,3	Вязкая фракция (асфальтены + смолы)
2	30,3	8,6	38,9	26,8	65,7	25,5	40,2	1,3	15,1	-«-
3	30,2	7,0	37,2	31,7	68,9	30,6	38,3	1,1	15,7	-«-
4	30,9	11,0	41,9	28,4	70,3	27,7	42,6	0,7	6,4	Парафино- смолистые от- ложения (пара- фин с вяжущим
5	33,8	8,3	42,1	24,3	66,4	23,5	42,9 *	0,8	9,6	Жидкая фрак- ция
6	39,2	7,0	46,2	25,1	71,3	23,4	47,9	1,7	24,3	Масла чистые
7	31,9	10,8	42,7	33,1	75,8	31,3	44,5	1,8	16,7	-«-

Таблица 2 – Характеристика физикомеханических свойств грунтов, укрепленных замазучеными почвами

Состав	Содержание УВН* в грунте. %	Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, МПа, при 20°C	Набухание, об. %	Водонасыщение об. %
Известный	10	0,37	2,8	7,7
Предлагаемый				
1	6,4	0,41	1,05	2,75
2	7,6	0,42	1,0	2,85
3	6,1	0,39	1,05	2,75
4	6,3	0,4	1,05	2,65
5	6,8	0,5	0,93	2,6
6	10,3	0,5	0,8	2,5
7	7,2	0,45	1,0	2,6

* УВН – углеводороды нефти

●●●●●●●●●●

Сравнение эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензина УЗК

совместно с А.А. Ароновой, С.А. Изгалиевым, А.М. Исмагуловой

Материалы Международной научно-практической конференции «Инновации в области естественных наук как основа экспортноориентированной индустриализации Казахстана». -Алматы.-2019.-С.442-446.

Введение в бензины оксигенатов повышает их детонационную стойкость, т.к. увеличение концентрации кислорода в топливе способствует более полному сгоранию углеводородов, снижает теплоту сгорания топливовоздушной смеси, происходит более быстрый отвод тепла из камеры сгорания, и в результате снижается максимальная температура горения. В настоящей работе изучено возможностей использования этинилциклогексанола в качестве присадка автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-амиловым эфиром.

Ключевые слова: бензин УЗК, оксигенат, октановое число, этинилциклогексанол, метил-трет-амиловый эфир.

Развитие производства бензинов в первую очередь связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива - детонационную стойкость бензина, оцениваемую октановым числом и снизить себестоимость его получения. В основном, товарные бензины получают за счёт компаундирования (смешения) нескольких компонентов, присадок и добавок. Так, например, для улучшения эксплуатационных свойств бензинов, в том числе и повышения их октанового числа, в бензины вводят такие кислородсодержащие компоненты, как метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ), топливный этанол и др. Состав вводимых в бензин добавок определяется применяемых на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) технологий получения бензинов.

Кислородсодержащие присадки представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями [1-4].

Добавление оксигенатов повышает детонационную стойкость, особенно легких фракций, полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Рекомендуемая концентрация оксигенатов в бензинах составляет 3-15% и выбирается с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в топливе не превышало 2,7%. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей.

В то же время до сих пор не исследовано антидетонационные свойства третичных ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является инновационным и весьма актуальным.

В лаборатории ЛИП «Нефтехимия» Атырауского университета нефти и газа в течение последних несколько лет проводится исследования изучения свойств некоторых циклических третичных ацетиленовых спиртов, повышающих октановое число бензина. Полученные нами положительные результаты [5] указывают на необходимость продолжения исследований над новыми оксигенатами на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей использования этинилциклогексанола в качестве присадка автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-амиловым эфиром.

Методы исследования. Циклический ацетиленовый спирт этинилциклогексанола (ЭЦГ) нами получен конденсацией циклогексанона с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового эфира. Константы синтезированного спирта, соответствуют литературным данным [6]. Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006.

Результаты и дискуссия. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензина нами определялось по приросту октанового числа бензина УЗК (установки замедленного коксования) производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Эффективность кислородсодержащих присадок (оксигенатов) в качестве высокооктановых компонентов исследовали при введении их в бензин в концентрации от 3-х до 15% (масс.). В таблицах 1-2 представлены результаты добавки этинилциклогексанола (ЭЦГ) и метил-трет-амилового эфира (МТАЭ) на бензина УЗК (установки замедленного коксования) производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Таблица 1 – Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении МТАЭ

Бензин	МТАЭ кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
УЗК, $\rho=0,7093 \text{ г/см}^3$	3	69,6	69,9	+0,3	59,8	60,0	+0,2
	5	-//-	70,2	+0,6	-//-	60,4	+0,6
	7	-//-	70,3	+0,7	-//-	60,5	+0,7
	11	-//-	70,9	+1,3	-//-	61,3	+1,5
	15	-//-	71,6	+2,0	-//-	62,0	+2,2

Таблица 2 - Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении этинилциклогексанола

Бензин	ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
УЗК, $\rho=0,7093 \text{ г/см}^3$	3	69,6	71,0	+1,4	59,8	61,4	+1,6
	5	-//-	71,4	+1,8	-//-	61,8	+2,0
	7	-//-	72,8	+3,2	-//-	63,4	+3,6
	11	-//-	74,1	+4,5	-//-	65,0	+5,2
	15	-//-	77,1	+7,5	-//-	68,8	+9,0

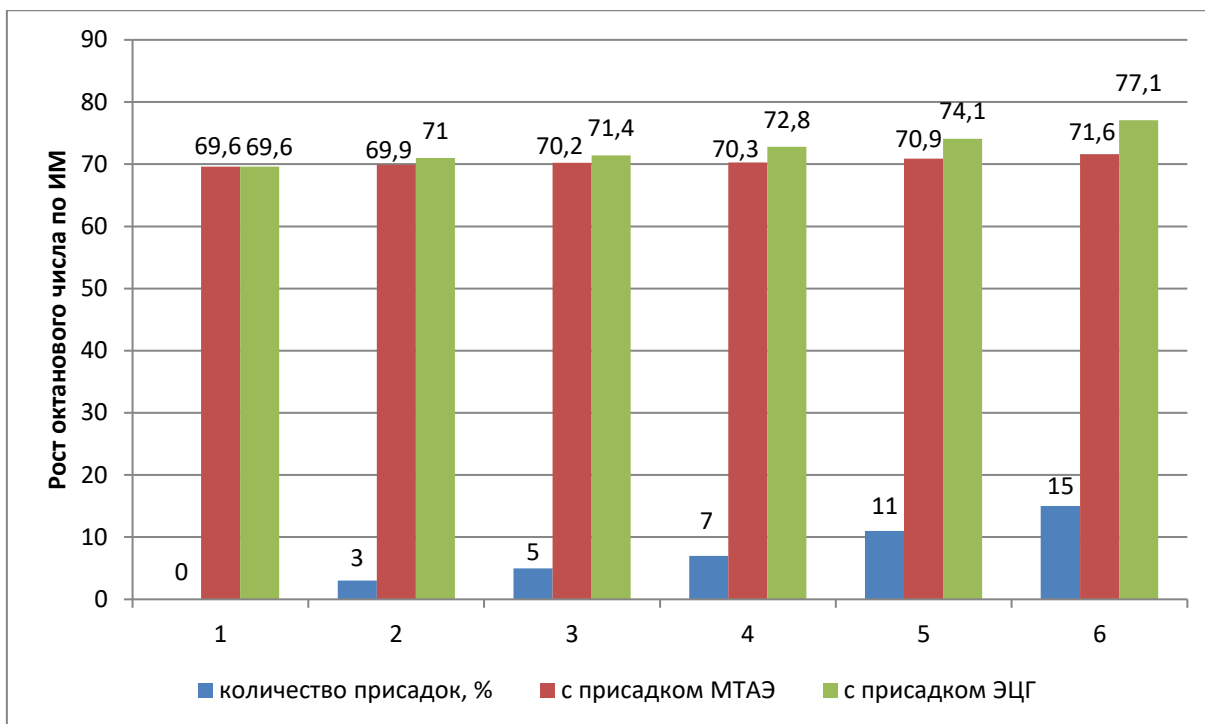


Рисунок 1 - Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении МТАЭ и этинилциклогексанола по ИМ

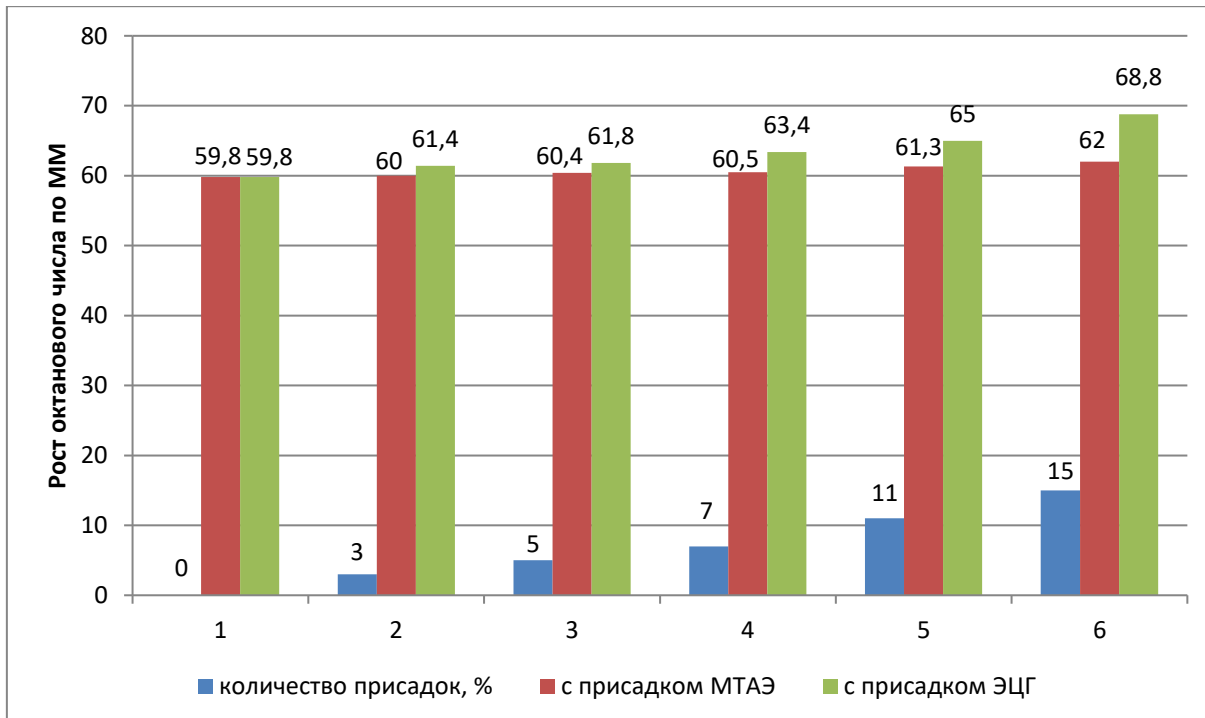


Рисунок 2- Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении МТАЭ и этинилциклогексанола по ММ

Из рисунков 1 и 2 видно, что этинилциклогексано́л повышает октановое число бензина УЗК даже при его содержании в меньшем количестве, чем метил-трет-амиловый эфир.

Как показал проведенный литературный поиск большой эффект достигается от действия смеси присадок вследствие проявления синергетического эффекта [2-3,7]. Поэтому на втором этапе исследований была проверена эффективность применения бинарных присадок, состоящих из этинилциклогексано́ла и метил-трет-амиловый эфира. Октановые числа смешения присадок в бензине УЗК представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении МТАЭ+ЭЦГ (1:1)

Бензин	МТАЭ+ЭЦГ (1:1) кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
УЗК, $\rho=0,7093$ г/см ³	3	69,6	72,6	+3,0	59,8	63,2	+3,4
	5	-//-	72,9	+3,3	-//-	63,6	+3,8
	7	-//-	73,4	+3,8	-//-	64,2	+4,4
	11	-//-	74,4	+4,8	-//-	65,3	+5,5
	15	-//-	79,5	+9,9	-//-	70,2	+10,4

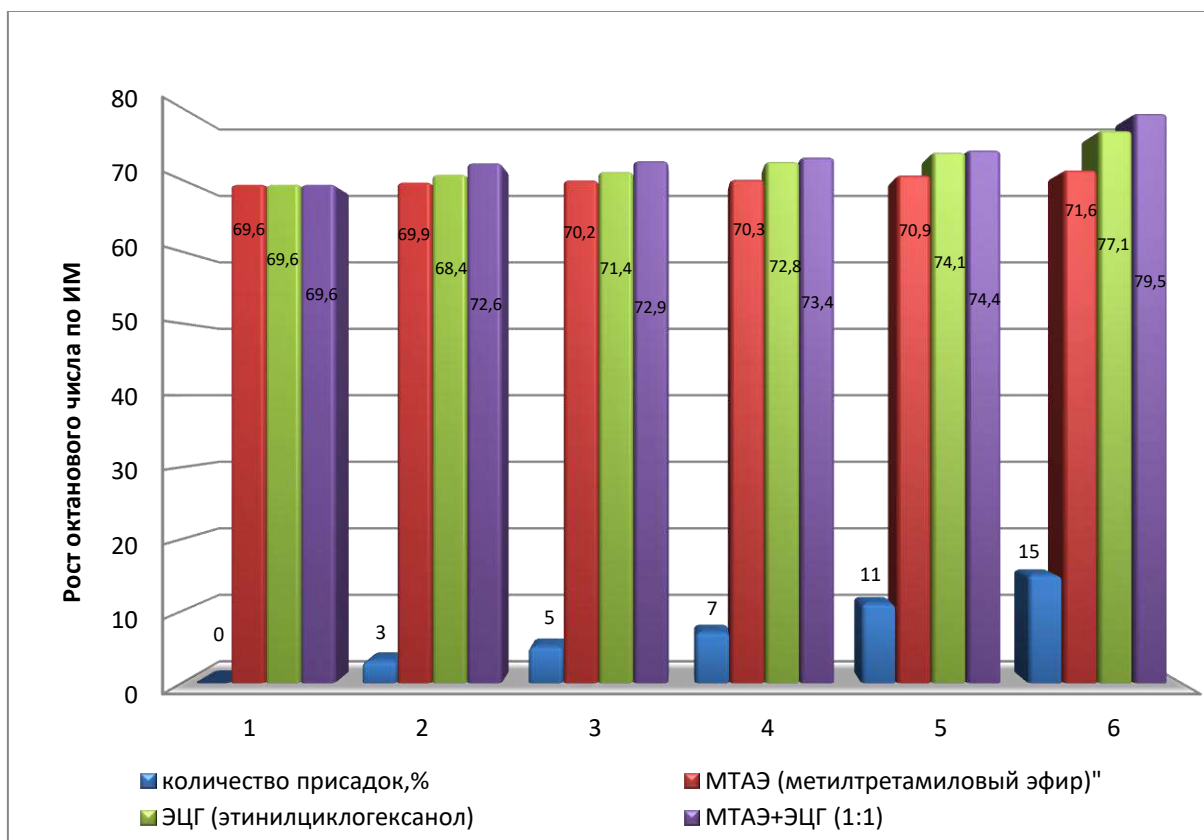


Рисунок 3 - Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении кислородсодержащих присадок по ИМ

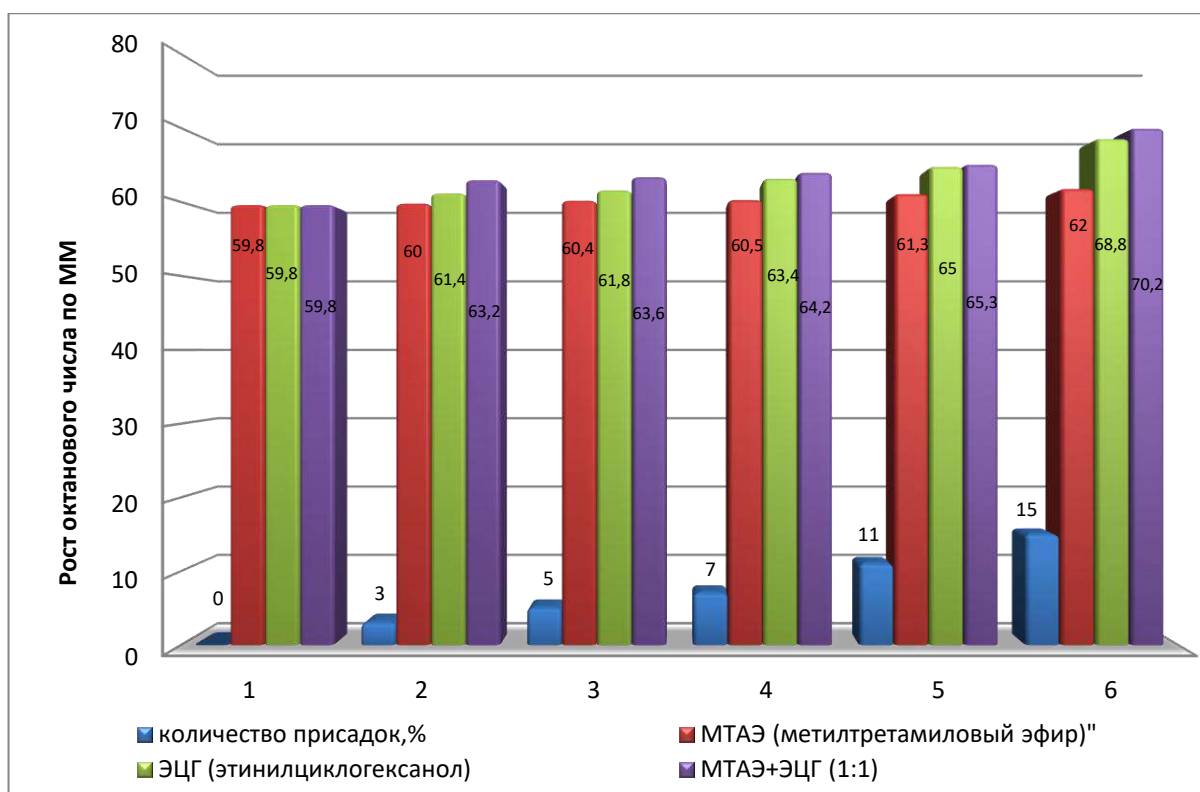


Рисунок 4 - Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении кислородсодержащих присадок по ММ

Из рисунков 3 и 4 видно во всех случаях повышение октанового числа за счет усиления синергетического эффекта при исследовательском и моторном методе.

Таким образом, нами показано, что третичный ацетиленовый спирт – этинилциклогексанол можно использовать как кислородсодержащий добавок автомобильных бензинов. Применение ЭЦГ позволит расширить ресурсы высокооктановых компонентов, снизить токсичность бензинов и отработавших газов. Позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечить минимизации отрицательного воздействия отработавших газов на окружающую среду.

Источники

- 1 Магарил Е.Р., Магарил Р.З. Моторные топлива: учебное пособие / Е.Р. Магарил, Р.З. Магарил. - М.: КДУ, 2008. - 160 с
- 2 Данилов А.М.. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. -288 с.
- 3 Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: Свойства, ассортимент, применение –М.: ООО «Издательство Астрель»: 2003. -79 с.
- 4 Оксигенаты в автомобильных бензинах /В.М. Капустин, С.А. Карпов, А.В. Царёв. – М.: КолосС, 2011. – 336с.
- 5 Патент РК № 28915. Октаноповышающая добавка к бензину. Гилязов Е.Г., Сериков Т.П., Козырев Д.В. и др.// бюллетень № 6, 15.06.2015г.

- 6 Гиладжов Е.Г. Синтез и превращение метакриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов: Диссертация кандидата химических наук Алматы, 1988. 147 с.
- 7 Онойченко С.Н. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. – М.: Издательство «Техника». ООО «ТУМА ГРУПП», 2003. – 64 с.



СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА И ЭТИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА ПОВЫШЕНИЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

совместно с Ароновой А.А., Изгалиевым С.А., Байшахановой А.А.

East European Scientific Journal. - Warsaw, Poland. - 2019. - №2(42). - С.54-59.

Аннотация: Одно из направлений расширения производства высокооктановых неэтилированных бензинов - применение кислородсодержащих компонентов (оксигенатов). Добавление оксигенатов повышает детонационную стойкость, особенно легких фракций, полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей.

В настоящей работе разработана новая инновационная технология получения кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов. Изучено возможностей использования этинилциклогексанола в качестве присадки автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-бутиловым эфиром.

Ключевые слова: прямогонный бензин, оксигенат, октановое число, этинилциклогексанол, метил-трет-бутиловый эфир.

Постановка проблемы. Проблема повышения октанового числа бензинов до требуемого уровня во всем мире решается комбинированно: с одной стороны, совершенствованием технологий традиционных процессов переработки нефти – каталитического крекинга, алкилирования, изомеризации, обеспечивающих получение высокооктановых компонентов топлив, с другой, применением октаноповышающих добавок и присадок.

Одной из основных задач в улучшении экологических характеристик автомобильных бензинов является сокращение применения бензинов, содержащих тетраэтилсвинец (ТЭС) в качестве антидетонатора. Эта задача решена в Японии, США и Канаде. В некоторых странах: Голландии,

Австрии, Дании, Бельгии, Швейцарии, Швеции, Финляндии, Норвегии и Германии разрешено вводить этиловую жидкость только в специальные высокооктановые сорта.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60-90 % другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом. Кроме того, в этом случае возможно поддержание состава топливно-воздушной смеси, близкое к стехиометрическому, что обеспечивает такие оптимальные характеристики бензина, как плотность, вязкость, испаряемость, углеводородный состав, которые практически не влияют на токсичность отходящих газов. Но отказ от этилирования влечет за собой проблемы, связанные с обеспечением требуемого октанового числа бензина [1-4].

Среди проблем, связанных с антропогенным воздействием технического прогресса на окружающую среду, проблема сокращения вредных выбросов в атмосферу автомобильным транспортом занимает первое место [1-2]. Согласно требованиям Технического регламента на топлива Таможенного союза, использование металлосодержащих присадок с 2015 года полностью прекращено, поэтому большой интерес в качестве антидетонационной присадки представляют неметаллические соединения, а прежде всего оксигенаты.

Развитие производства бензинов в первую очередь связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива - детонационную стойкость бензина, оцениваемую октановым числом и снизить себестоимость его получения. В основном, товарные бензины получают за счёт компаундирования (смешения) нескольких компонентов, присадок и добавок. Так, например, для улучшения эксплуатационных свойств бензинов, в том числе и повышения их октанового числа, в бензины вводят такие кислородсодержащие компоненты, как метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ), топливный этанол и др. Состав вводимых в бензин добавок определяется применяемых на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) технологий получения бензинов.

Анализ последних исследований и публикаций. Над проблемами синтеза и создания новых кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина проводились исследования известными российскими учеными Даниловым А.М., Емельяновым В.Е., Онойченко С.Н., Капустиным В.М., Карповым С.А., Царёвым А.В. в стенах: Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина, ВНИИПП (Москва), МГУ, института органической химии, института нефтехимического синтеза РАН, института катализа СО РАН, ОАО «ВНИИНефтехим» и другие [5-6].

Кислородсодержащие присадки представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными

фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями [5-8].

Добавление оксигенатов повышает детонационную стойкость, особенно легких фракций, полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Рекомендуемая концентрация оксигенатов в бензинах составляет 3-15% и выбирается с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в топливе не превышало 2,7%. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей.

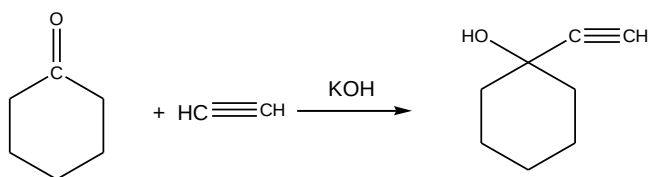
Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. В то же время до сих пор не исследовано антидетонационные свойства третичных ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является инновационным и весьма актуальным.

Проблема синтеза и создания новых кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина в Казахстане мало изучена и пока только остается на уровне научных исследований и не находит рекомендации для широкого промышленного использования.

В лаборатории ЛИП «Нефтехимия» Атырауского университета нефти и газа в течение последних несколько лет проводится исследование изучения свойств некоторых циклических третичных ацетиленовых спиртов, повышающих октановое число бензина. Полученные нами положительные результаты [9] указывают на необходимость продолжения исследований над новыми оксигенатами на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Цель статьи. Целью настоящей работы является исследование и разработка новых инновационных технологий получения кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов и изучение возможностей использования этинилциклогексанола в качестве присадка автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-бутиловым эфиром.

Изложение основного материала. Циклический ацетиленовый спирт нами получен конденсацией циклогексанола с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового, петролейного эфира по следующей схеме:



Константы синтезированного спирта, приведена в таблице 1, соответствуют литературным данным [10,11]. Строение синтезированного ацетиленового спирта подтверждается ИК- и ПМР-спектрами (таблица 2).

Таблица 1 - Физико-химические свойства 1-этинилциклогексанола-1

Наименование	Выход	Брутто формула	Найдено, %		Вычислено, %		T _{пл} , °C
			C	H	C	H	
1-этинилциклогексанол-1	80	C ₈ H ₁₂ O	77,30	9,60	77,41	9,67	29-30

Таблица 2 - Частота валентных колебаний в ИК-спектрах и величины химических сдвигов в спектрах ПМР 1-этинилциклогексанола-1

Наименование	ИК-спектр, см ⁻¹				ПМР-спектр, δ м.д.		
	-ОН	≡CH	-C≡C-	-CH ₃	-CH ₂ -	≡CH	-ОН
1-этинилциклогексанол-1	3330	3210	2118	-	1,58	2,56	4,34

Методы исследования. Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006.

Результаты и дискуссия. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензина нами определялось по приросту октанового числа прямогонного бензина производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Эффективность кислородсодержащих присадок (оксигенатов) в качестве высокооктановых компонентов исследовали при введении их в бензин в концентрации от 3-х до 15 % (масс.). В таблицах 3-4 представлены результаты добавки этинилциклогексанола (ЭЦГ) и метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) на прямогонного бензина производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Таблица 3 – Изменение октанового числа прямогонного бензина, при добавлении МТБЭ

Бензин	МТБЭ кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
Прямогонный бензин (АВТ), $\rho=0,7187 \text{ г/см}^3$	3	58,4	59,8	+1,4	48,9	49,8	+0,9
	5	-//-	60,7	+2,3	-//-	50,7	+1,8
	7	-//-	61,7	+3,3	-//-	51,7	+2,8
	11	-//-	63,6	+5,2	-//-	53,6	+4,7
	15	-//-	64,6	+6,2	-//-	54,7	+5,8

Таблица 4 - Изменение октанового числа прямогонного бензина, при добавлении этинилциклогексанола

Бензин	ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
Прямогонный бензин (АВТ), $\rho=0,7187 \text{ г/см}^3$	3	58,4	60,1	+1,7	48,9	50,1	+1,2
	5	-//-	61,3	+2,9	-//-	51,3	+2,4
	7	-//-	63,5	+5,1	-//-	53,5	+4,6
	11	-//-	64,7	+6,3	-//-	54,8	+5,9
	15	-//-	66,7	+8,3	-//-	57,1	+8,2

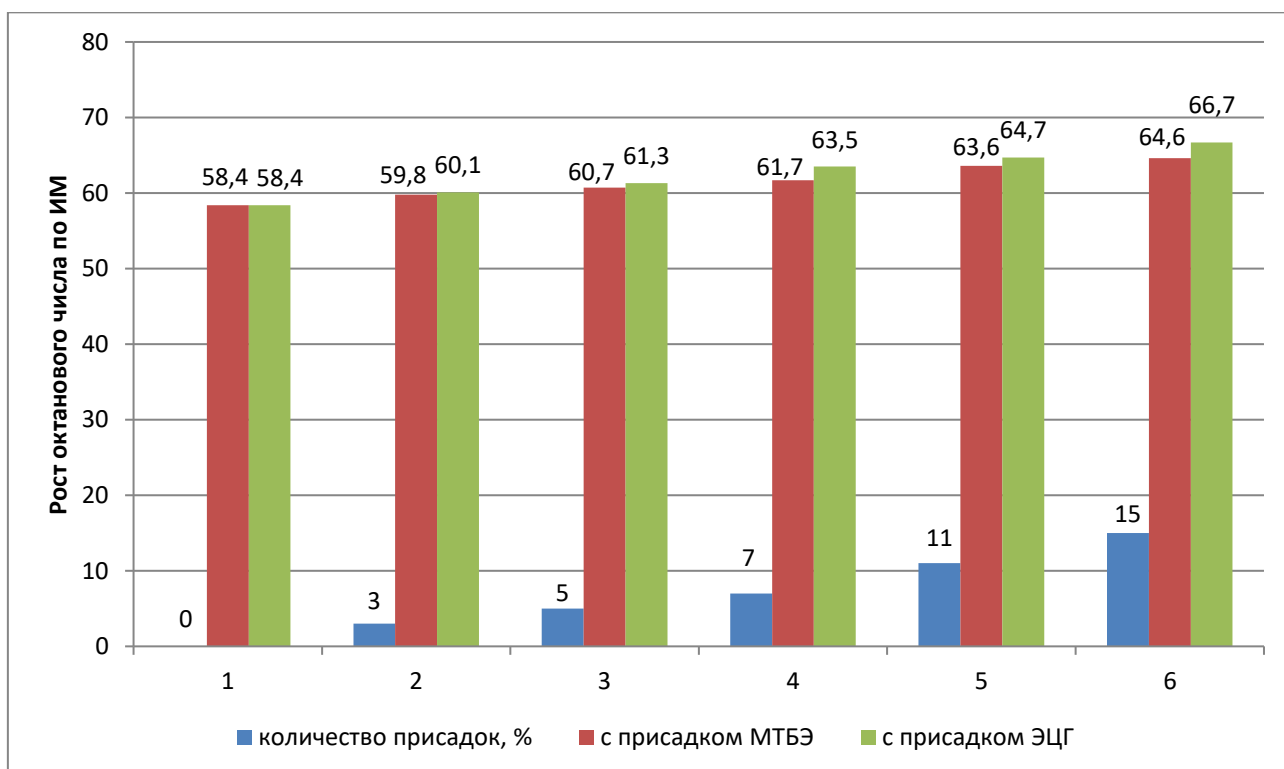


Рисунок 1 - Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении МТБЭ и этинилциклогексанола по ИМ

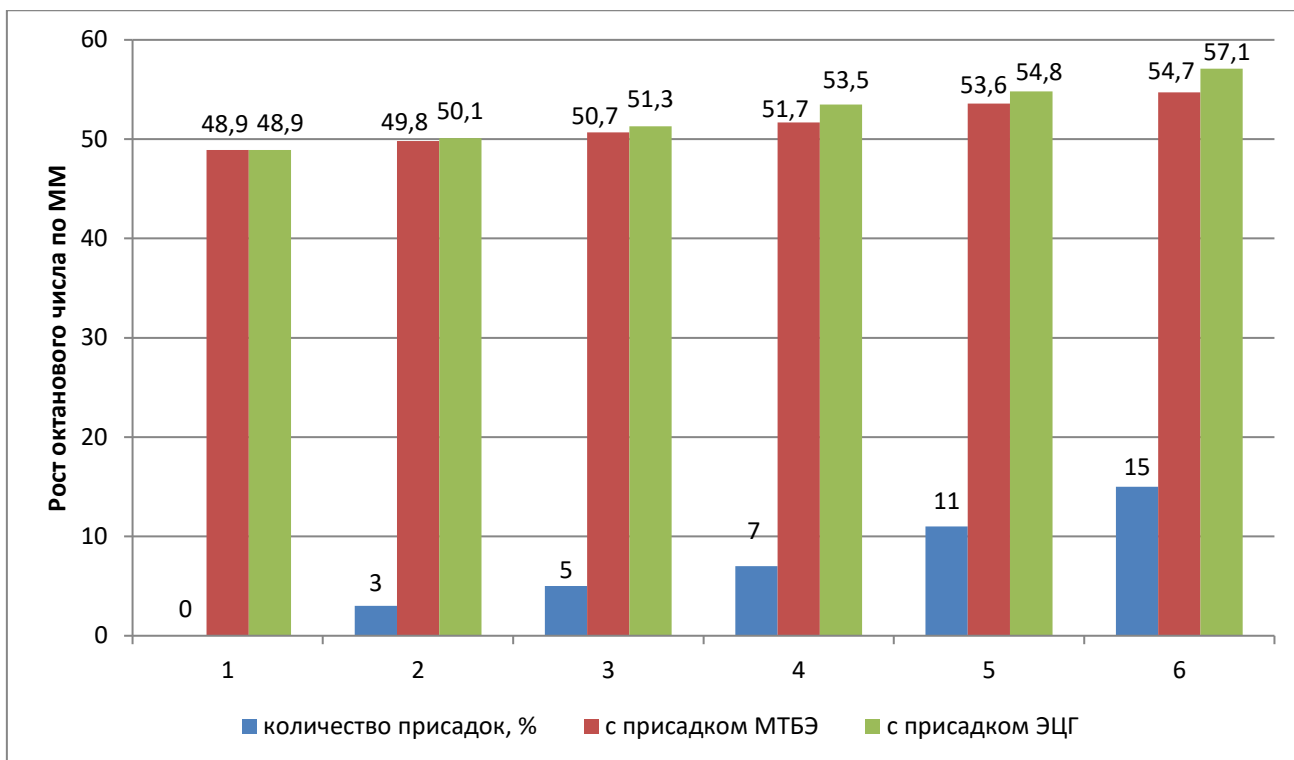


Рисунок 2 - Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении МТБЭ и этинилциклогексанола по ММ

Из рисунков 1 и 2 видно, что этинилциклогексанол повышает октановое число прямогонного бензина даже при его содержании в меньшем количестве, чем метил-трет-бутиловый эфир.

Как показал проведенный литературный поиск большой эффект достигается от действия смеси присадок вследствие проявления синергетического эффекта [1-2,5-6,12]. Поэтому на втором этапе исследований была проверена эффективность применения бинарных присадок, состоящих из этинилциклогексанола и метил-трет-бутиловый эфира. Октановые числа смешения присадок в прямогонном бензине представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Изменение октанового числа прямогонного бензина, при добавлении МТБЭ+ЭЦГ (1:1)

Бензин	МТБЭ+ЭЦГ (1:1) кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
Прямогонный бензин (АВТ), $\rho=0,7187 \text{ г/см}^3$	3	58,4	61,5	+3,1	48,9	51,5	+2,6
	5	-/-	62,2	+3,8	-/-	52,2	+3,3
	7	-/-	64,4	+6,0	-/-	54,4	+5,5
	11	-/-	65,6	+7,2	-/-	55,6	+6,7
	15	-/-	68,3	+9,9	-/-	58,7	+9,8

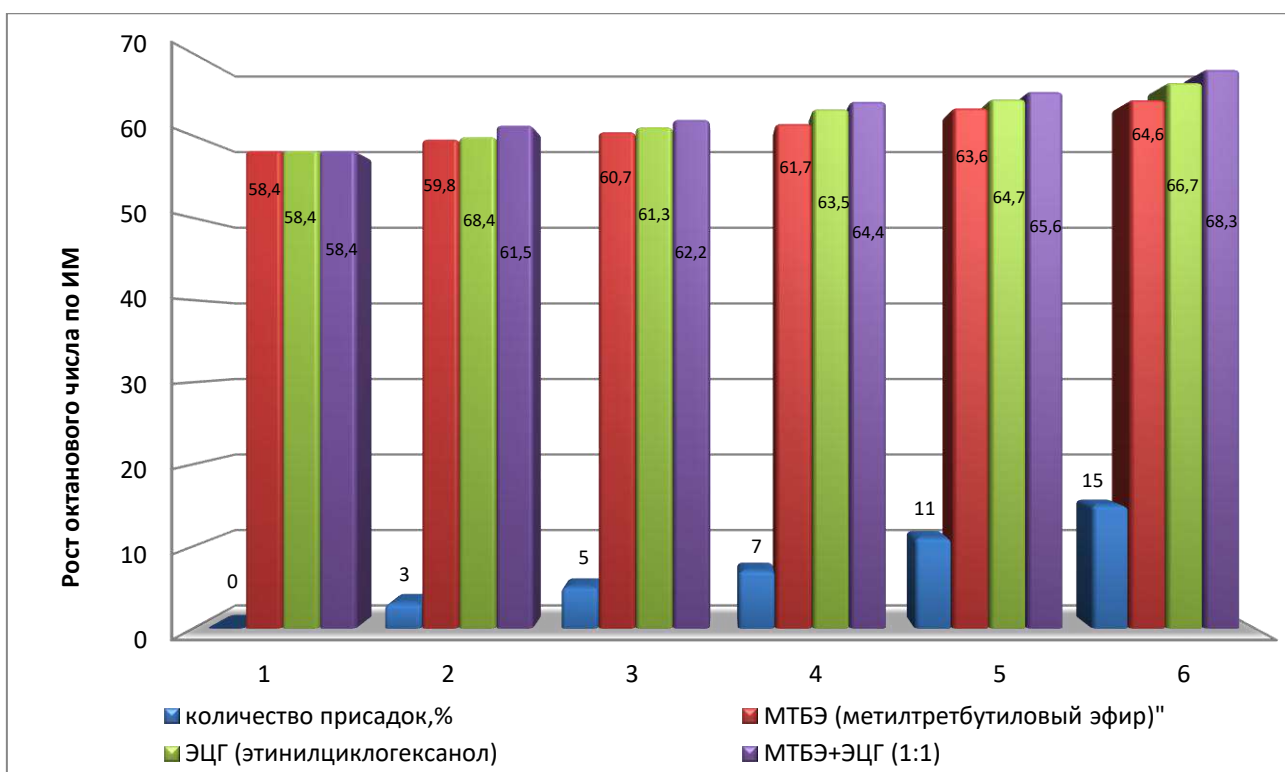


Рисунок 3 - Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении кислородсодержащих присадок по ИМ

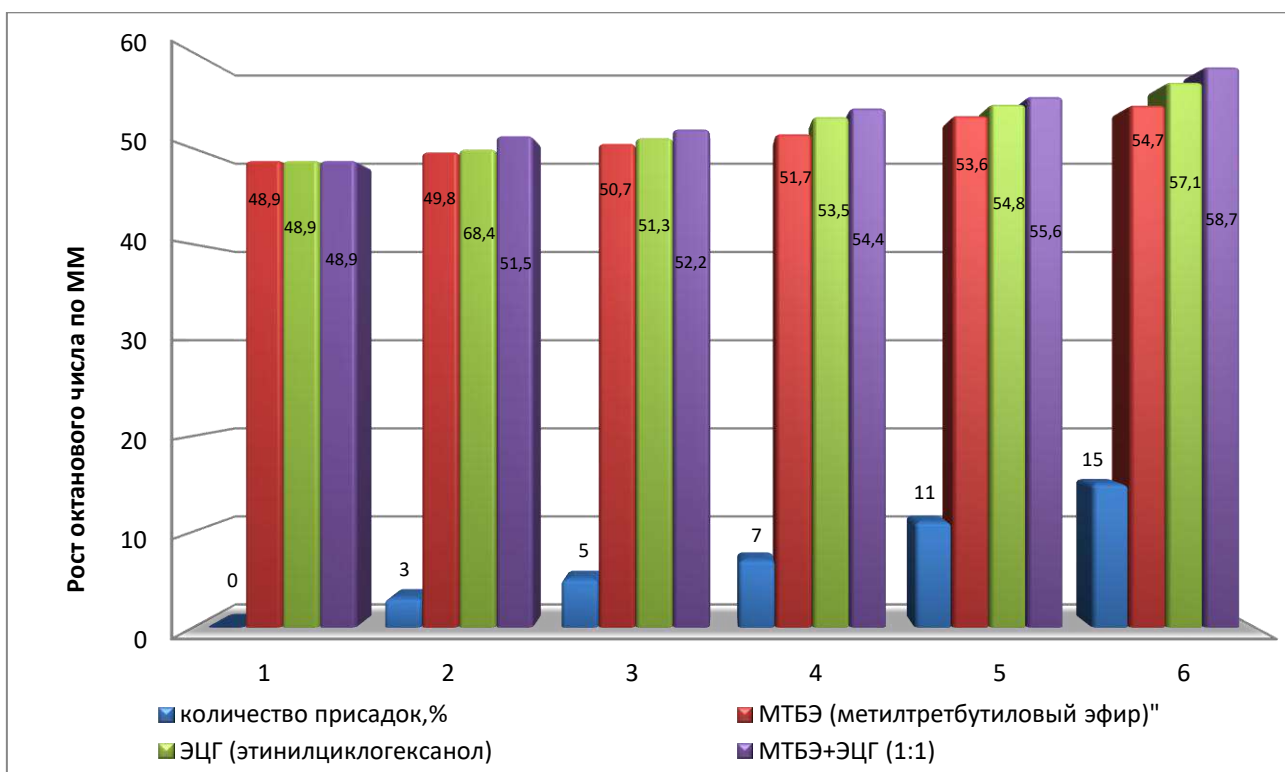


Рисунок 4 - Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении кислородсодержащих присадок по ММ

Из рисунков 3 и 4 видно во всех случаях повышение октанового числа за счет усиления синергетического эффекта при исследовательском и моторном методе.

Таким образом, нами показано, что третичный ацетиленовый спирт – этинилциклогексано́л можно использовать как кислородсодержащий добавок автомобильных бензинов. Применение ЭЦГ позволит расширить ресурсы высокооктановых компонентов, снизить токсичность бензинов и отработавших газов. Позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечить минимизации отрицательного воздействия отработавших газов на окружающую среду.

Выводы и предложения. Исследована антидетонационная свойства третичного циклического ацетиленового спирта. Третичный ацетиленовый спирт этинилциклогексано́л интересен тем, что он как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеет третичный алкильный радикал, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является актуальным в плане инноваций.

Результаты исследование об эффективности метил-трет-бутилового эфира и этинилциклогексано́ла показала, что этинилциклогексано́л повышает октановое число прямогонного бензина, даже при его содержании в меньшем количестве, чем метил-трет-бутиловый эфир. Можно использовать третичный ацетиленовый спирт – этинилциклогексано́л как кислородсодержащую добавку, который позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечит чистоту топливной системы и экономию топлива.

Список литературы:

1. Емельянов В.У. Проблемы производства автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. 2010. №3. С 10-13.
2. Данилов А.М.. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.: Химия, 1996, с.102-108.
3. Simultaneous enhancement of ethanol supplement 3n gasoline and its quality improvement/ Kiatkittipong Worapon, Thipsunet Piaporn, Goto Shigeo And others// Fuel Process. Tecnol. – 2009. -89,№ 2. – P.1365-1370.
4. Oxygenated gasoline additives: saturated heat capacities between (227 and 355) K/ Paramo R., Zouine M., Sobron F., Casanova C.// J. Chem. And Eng. Date. - 2004.-49, № 1. – P.58-61.
5. Данилов А.М.. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. -288 с..
6. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: Свойства, ассортимент, применение –М.: ООО «Издательство Астрель»: 2003. -79 с.
7. Магарил Е.Р., Магарил Р.З. Моторные топлива: учебное пособие / Е.Р. Магарил, Р.З. Магарил. - М.: КДУ, 2008. - 160 с
8. Оксигенаты в автомобильных бензинах /В.М. Капустин, С.А. Карпов, А.В. Царёв. – М.: КолосС, 2011. – 336с.

9. Патент РК № 28915. Октаноповышающая добавка к бензину. Гиладжов Е.Г., Сериков Т.П., Козырев Д.В. и др.// бюллетень № 6, 15.06.2015г.
10. Назаров И.Н. Избранные труды. М., Наука, 1961, 690 с.
11. Гиладжов Е.Г. Синтез и превращение метакриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов: Диссертация кандидата химических наук Алматы, 1988. 147 с.
12. А.А.Гуреев, И.В.Коротков, Г.И. Левинсон, Г.Н.Баранова Применение эфиров в качестве высокооктановых компонентов бензинов//Химия и технология топлив и масел-1983.№6.-с.6-8.



УДК 631.4:551.4+631.42

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УКРЕПЛЕННОГО ГРУНТА
НА ОСНОВЕ ЗАМАЗУЧЕННЫХ ПОЧВ ИЗ ПРОМЗОНЫ
АО «ОЗЕНМУНАЙГАЗ» НГДУ-1**

совместно с Ароновой А.А., Сагинаевым А.Т., Изгалиевым С.А., Хасановой Г.Е.

Вестник КазННТУ. - №5(135). - 2019. - Алматы. - С. 738-742.

Аннотация. Грунты, укрепленные органическими вяжущими, формируют коагуляционную структуру и характеризуются упруго вязкими пластичными свойствами и достаточно высокой водо- и морозостойкостью. Целью настоящей работы является разработка новых составов укрепленных грунтов и исследования вяжущего (органического) свойства замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз». Разработаны 9 рецептуры состава для укрепления грунтов на основе замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз» для лабораторного испытания. Результаты испытания показала, что укрепленный грунт на основе замазученных почв имеет прочность М20 и М10. Такие грунты в соответствии строительной нормы СН 24-75 и стандарта СТ РК 973-2015 рекомендуются использовать в строительстве грунтовой дороги на нижнем слое оснований или в качестве дополнительного слоя основания для III, IV, V категорий автомобильной дороги.

Ключевые слова: Грунт, укрепление, органические вяжущие, замазученная почва, утилизация, нефтегазодобыча, строительство, дорога.

Наиболее распространенным в мире загрязняющим веществом считаются нефтепродукты, что связано с широким использованием их в качестве энергоносителей и в качестве универсального химического сырья.

Нефтепродукты высокотоксичны для живых организмов и по существующей классификации относятся к 1-му классу опасности. Загрязнение почв и атмосферного воздуха углеводородами вызывает у населения тяжелые формы гепатита, болезни органов дыхания, туберкулез и злокачественные опухоли.

К чему приводит такое интенсивное загрязнение почвы нефтью? Во-первых, оказавшись на грунте, нефтепродукты могут взаимодействовать с водоносными горизонтами и попадать в питьевую воду. Во-вторых, ухудшается структура самой почвы, повышается ее кислотность, в почве накапливаются патогенные микроорганизмы (особенно возбудители корневой гнили), происходит деградация и депрессия почвенной микрофлоры, нарушается почвенный микробиоценоз и биоценоз в целом. Все это влечет за собой катастрофическое падение плодородия почв и, соответственно, сокращение посевных площадей и урожая, снижение его качества. Общий экономический ущерб в результате этих процессов оценивается в сотни миллиардов ежегодно.

Республика Казахстан является нефтедобывающей страной, в 2017 году добыта 86 млн. тонн нефти и 13 млн. тонн газового конденсата. На эксплуатируемых нефтепромыслах пробурено более 100 000 разведочных и эксплуатационных скважин, каждая из которых в той или иной степени является источником загрязнения окружающей среды [1-3].

На нефтеперерабатывающих заводах республики перерабатывается около 15 млн. тонн нефти [4], где также наблюдается масштабное загрязнение окружающей среды нефтепродуктами в результате технологических утечек.

Экологические проблемы бассейна Каспийского моря стали предметом тревоги не только населения и государственных структур пяти Прикаспийских стран, но и мировой общественности, международных организаций. В работе [5] опубликованы некоторые результаты исследований процессов опустынивания казахстанской части Прикаспия. Исследована территория 2-х областей Казахстана - Атырауской и Мангистауской, расположенных в береговой зоне Каспия. Комплексный анализ экологического состояния показал, что наиболее действенным фактором опустынивания является антропогенная реорганизация экосистем региона. Проведены [6] исследования и определены уровни загрязненности почвогрунтов в Атырауской, Мангистауской и Актобинской областях на месторождениях Грядовое, Бесболек, Каратайкыз; площадях Бегайдар, Северный Каражанбас, Комсомольское, Тенге, Акжар, Каратобе и участке Северный. Особенно остро стоит проблема применения или утилизации загрязненных почв в Атырауской и Мангистауской областях.

Асанбаев И.К. и Фаизов К.Ш. об охране почв нефтегазовых месторождений Казахстана [7] отмечает, что общая площадь нефтезагрязненных почв на территориях Прикаспийской низменности и Мангышлака достигает 200 тыс. га. В этих почвах необратимо изменяются химические,

физико-химические и водно-физические свойства, нарушается деятельность почвенных микроорганизмов и окислительно-восстановительный потенциал. Показано, что в загрязненных почвах возрастают засоление, рН среды и щелочность, а также содержание свинца, цинка, бария, стронция и других тяжелых металлов. Загрязняющие токсичные вещества нефти оказывают ингибирующее влияние на рост и развитие растений, их компоненты содержат канцерогенные полициклические углеводороды (нафталины, аценафтенны, пирены и др.).

Для решения проблемы утилизации замазученных почв в последние годы проведены ряд исследований по ликвидации нефтяных загрязнений. Получен патент на устройство по очистке нефтезагрязненного грунта, путем промывки горячей водой при 70°C и на разделение нефти и грунта. Предложены термическая переработка и окисление шламов с получением из органической части битумов, а из твердого остатка асфальтобетонных смесей – коксов и керамзитов. Ряд исследований посвящены изучению способности адаптированных культур микроорганизмов к деструкции нефти и нефтепродуктов. [8-10].

Ни один из способов утилизации замазученных грунтов в настоящее время не нашел широкого использования, каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому в настоящее время на нефтепромыслах республики используется в основном технический метод рекультивации нефтезагрязненных почв, заключающийся в снятии и захоронении на специальных полигонах верхнего «замазученного» слоя почв. Сейчас часть этих шламонакопителей заполнены и требуется строительство новых шламонакопителей. Следовательно, необходимо было разрабатывать более удобные и дешевые способы утилизации нефтезагрязненных почв.

Между тем в литературе, почти отсутствуют работы о применении замазученных грунтов в качестве органических вяжущих для укрепления грунтов в строительстве дорог.

В районах дорожного и аэродромного строительства, где нет каменных материалов, возникает необходимость в перевозках их за сотни километров, что увеличивает первоначальную стоимость этих материалов примерно в 4-6 раз и является причиной удорожания строительства. Наиболее распространенным местным материалом являются грунты. Грунты, укрепленные органическими вяжущими, формируют коагуляционную структуру и характеризуются упруговязкопластичными свойствами и достаточно высокой водо- и морозостойкостью [11-13]. Поэтому весьма актуальна разработка методов укрепления грунтов.

Нами в последние годы, с целью повышения и укрепления несущей способности слабых (пылеватых и тяжелых пылеватых) грунтов Атырауской области, изучены вяжущие свойства отходов нефтегазодобычи – замазученные почвы. Наши исследования показывали положительный результат [14].

Целью настоящей работы является разработка новых составов укрепленных грунтов и исследования вяжущего (органического) свойства замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз». Нами разработаны 9 рецептуры состава для укрепления грунтов на основе замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз» для лабораторного испытания. В таблице 1 и на рисунках 1, 2 представлены рецептура составов новых укрепленных грунтов.

Таблица 1– Рецептура состава укрепленных грунтов на основе замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз»

Грунт	№ лаб. рецептуры	Грунт, г	Замазученный грунт из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз», г	Цемент, г	Щебень, г	Содержание углеводородов нефти, %
Ново-Озенский грунт (супе-си легкие крупные)	1/5	470	500	30	-	5,5
	1/7	570	400	30	-	4,4
	1/6	620	350	30	-	3,85
	2/6	718	252	30	-	4,4
	2/9	418	252	30	300	4,4
	2/10	450	220	30	300	3,85
Атырауский грунт (супе-песи легкие, пылеватые)						
	3/2	608	315	30	-	5,5
	3/3	680	290	30	-	4,4
	3/4	717	253	30	-	3,85

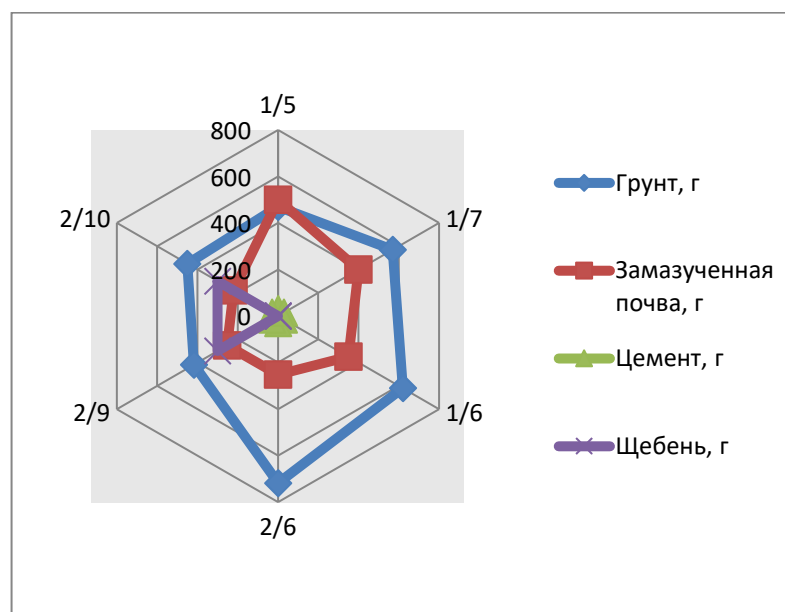


Рисунок 1 - Рецептура состава Ново-Озенского грунта (супеси легкие крупные) укрепленный замазученной почвой

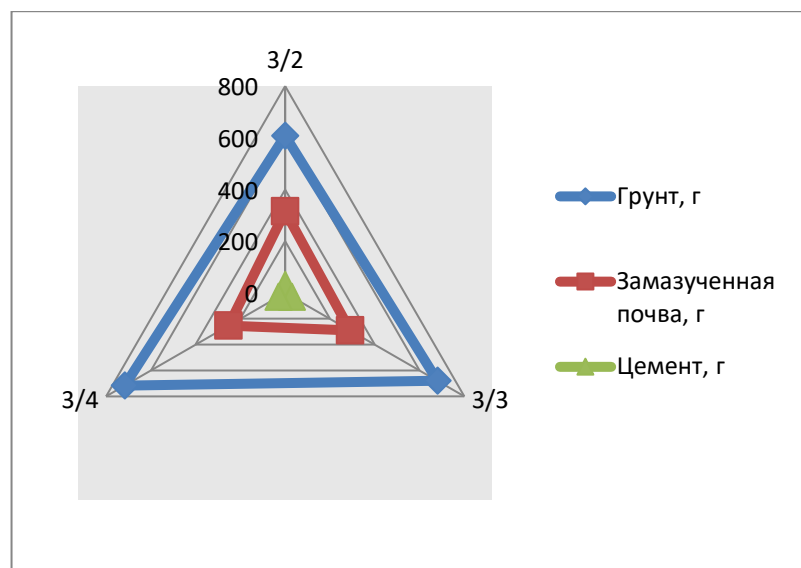


Рисунок 2 - Рецепт состава Атырауского грунта (супеси легкие, пылеватые) укрепленный замазученной почвой

Лабораторные испытания физико-механических свойств, укрепленного грунта на основе замазученных почв из промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1, проводили в аккредитованной испытательной лаборатории дорожно-строительной организации ТОО «REAL WAY».

При лабораторном испытании физико-механических свойств укрепленного грунта на основе замазученных почв, определяли следующие характеристики - предела прочности при сжатии водонасыщенных образцов при 20⁰С, кгс/см², марка прочности и модульная нагрузка. Результаты испытания представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические свойства укрепленного грунта на основе замазученных почв

№ п.п	Дата испытания	Лаб. № рецептуры	Прочности при сжатии водонасыщенных образцов при 20 ⁰ С, Мпа через 28 суток	Марка прочности	Модульная нагрузка, Мпа
1	28.06.2018	1/5	2,17	М 20	250
2	28.06.2018	1/7	2,44	М 20	250
3	15.07.2018	1/6	1,34	М 10	
4	15.07.2018	2/6	1,49	М 10	
5	15.07.2018	2/9	0,98	М 10	
6	15.07.2018	2/10	1,14	М 10	
7	04.08.2018	3/2	1,62	М 10	
8	04.08.2018	3/3	1,50	М 10	
9	08.08.2018	3/4	1,87	М 10	

Результаты испытаний (таблица 3) показали, что укрепленный грунт на основе замазученных почв из промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1 имеют

прочности М20 и М10. Такие грунты в соответствии строительной нормы СН 24-75 [13] и стандарта СТ РК 973-2015 [15] рекомендуются использовать в строительстве грунтовой дороги на нижнем слое оснований или в качестве дополнительного слоя основания для III, IV, V категорий автомобильной дороги. Фоновые значения состав укрепленных грунтов относится к первому уровню по содержанию углеводородов нефти (3,85- 5,5%), грунты с таким содержанием нефтепродуктов самоочищаются и способны в течение года восстанавливать продуктивность растений или восстанавливаться микробиологические процессы [16].

Таким образом, результаты испытаний показали, что укрепленные грунты на основе замазученных почв из промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1 имеют прочности М20 и М10. В соответствии строительной нормы СН 24-75 и стандарта СТ РК 973-2015 новых укрепленных состав грунтов можно использовать в строительстве грунтовой дороги на нижнем слое оснований или в качестве дополнительного слоя основания для III, IV, V категорий автомобильной дороги.

Исследование выполнено в рамках финансируемого гранта МОН РК № BRO5236302, ПЦФ на 2018-2020 гг.

Список литературы

- [1] <https://www.caravan.kz/news/kazakhstan-v-2017-godu-dobyl-rekordnyjj-obem-nefti-408089/>
- [2] https://www.inform.kz/ru/kazahstan-v-2017-godu-dobyl-72-9-mln-tonn-nefti_a3120243
- [3] Диаров М.Д., Дризо Е.А. Комплексная межотраслевая программа «Экология» по охране природы и улучшению экологической обстановки на территории Атырауской области на 1996-2000гг. и на перспективу до 2005г. – Атырау: ЗапО МН-АН РК и Управления экологии и биоресурсов Атырауской области, 1996. -203с.
- [4] http://dailynews.kz/economics/v_2017_godu_v_kazahstane_dobyto_bolee_86 mln_tonn_nefti
- [5] Акиянова Ф. Ж., Нурмамбетов Э. И., Курочкина Л. Я. и др. Опустынивание казахстанской части Прикаспия // Проблемы освоения пустынь. – 2001, № 2. - с. 12-19.
- [6] Ужкенова А Т. Загрязнение нефтепродуктами почвенных экосистем// Перспективы устойчивого развития экосистем Прикаспийского региона: Матер. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, 29-30 июня 2004 г. Алматы: КазНУ, 2004. - с. 67-69.
- [7] Асанбаев И. К., Фаизов К. Ш. Охрана почв нефтегазовых месторождений Казахстана// Проблемы экологии АПК и охрана окружающей среды: Матер. 2-й Междунар. науч.-техн. конф. - Алматы: РНИ «Бастау».- 1998. -с. 111-113.

[8] Хасанов Т.А., Линцов С.Г., Соколов А.И. и др. Способ очистки загрязненного грунта от нефтепродуктов и устройство для его осуществления// Пат.2913 Республика Казахстан, МКИ E02B 15/04, A 01 C 21/00-№ 20027825; Оpubл. 15.12.95, Бюл. №4 (11).

[9] Мансуров З.А., Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К. Разработки способов термической переработки и окисления нефтяных отходов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004, №8, с. 49-54.

[10] Препарат «Мунайбек» для очистки от нефтяных загрязнений. Алиева Р.М., Шилова Н.К., Файзулина Э.Р., Бирюкова Л.А. // Новости науки Казахстана: ЭИ КазгосИНТИ. -Алматы, 1994.-Сер.Развитие современной науки. Будущее науки. - Вып.4, с. 65-66.

[11] Грушко И.М., Золотарев В.А., Глушенко Н.Ф. и др. Испытания дорожно-строительных материалов. – М., Транспорт, 1985. – 200 с.

[12] Пособие по строительству покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов из грунтов, укрепленных вяжущими материалами, к СНиП 3.06.03.85 и СНиП 3.06.06-88. – Союздорнии. М., 1990.-205с.

[13] СН 25-74 - Инструкция по применению грунтов, укрепленных вяжущими материалами, для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов. – М., Стройиздат, 1975. -128с.

[14] Патент РК на полезные модели №2334. Состав для укрепление грунтовых дорог. Гиладжов Е.Г., Сагинаев А.Т., Сорокина Т.В., Идрисова Э.К. // Опубликовано бюллетень №16, 2017года.

[15] СТ РК 973 – 2015 Материалы каменные и грунты, обработанные неорганическими вяжущими, для дорожного и аэродромного строительства. Технические условия.

[16] ПНДФ 16.1:2.21-98 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «ФЛЮОР АТ-02».



СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ ЗАМАЗУЧЕННОЙ ПОЧВЫ ИЗ ПРОМЗОНЫ НГДУ-1 АО «ОЗЕНМУНАЙГАЗ»

совместно с Сагинаевым А.Т., Букейхановым Н. Р., Ароновой А.А.,
Уразгалиевой М.Д.

Дополнительный инженер. Монография. - Познань. - 2019. - С.127-133.

Ключевые слова: Экология, почва, загрязнения, Казахстан, нефть

Резюме. *Широкомасштабное нефтезагрязнение окружающей среды, а также возрастающий объем добычи нефти в Республике Казахстан вызывает на первый план проблему локализации, устранения загрязнений и разработку способа утилизации нефтезагрязненных почв. Целью данной*

работы является изучение уровня загрязнения и свойств углеводородов замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз».

Наиболее распространенным в мире загрязняющим веществом считаются нефтепродукты, что связано с широким использованием их в качестве энергоносителей и в качестве универсального химического сырья.

Нефтепродукты высокотоксичны для живых организмов и по существующей классификации относятся к 1-му классу опасности. Загрязнение почв и атмосферного воздуха углеводородами вызывает у населения тяжелые формы гепатита, болезни органов дыхания, туберкулез и злокачественные опухоли.

К чему приводит такое интенсивное загрязнение почвы нефтью? Во-первых, оказавшись на грунте, нефтепродукты могут взаимодействовать с водоносными горизонтами и попадать в питьевую воду. Во-вторых, ухудшается структура самой почвы, повышается ее кислотность, в почве накапливаются патогенные микроорганизмы (особенно возбудители корневой гнили), происходит деградация и депрессия почвенной микрофлоры, нарушается почвенный микробиоценоз и биоценоз в целом. Все это влечет за собой катастрофическое падение плодородия почв и, соответственно, сокращение посевных площадей и урожая, снижение его качества. Общий экономический ущерб в результате этих процессов оценивается в сотни миллиардов ежегодно. Особенно остро стоит проблема применения или утилизации загрязненных почв в Атырауской и Мангистауской областях.

Для решения проблемы утилизации замазученных почв в последние годы проведены ряд исследований по ликвидации нефтяных загрязнений. Описаны различные классификации полигонов и способы захоронения отходов нефтегазодобычи, которые используются в Канаде и Америке. Отмечено [1], что при строительстве полигонов (шламонакопителей) отходов нефтедобычи, на нефтегазовых месторождениях может быть использован Carbofol, как очень долговечный материал, устойчивый к химикатам и обладающий множеством преимуществ.

Предложено [2, 3] использование нефтяного шлама Жанажолского газоперерабатывающего завода в качестве дорожно-строительного материала.

Получен патент [4] на устройство по очистке нефтезагрязненного грунта, путем промывки горячей водой при 70°C и на разделение нефти и грунта.

В качестве перспективных методов утилизации отходов добычи и транспортировки нефти – нефтешлама, загрязненного нефтью грунта, амбарной нефти в работах Мансурова З.А., Онгарбаева Е.К., Тулеутаева Б.К. [8-11] предложены термическая переработка и окисление шламов с получением из органической части битумов, а из твердого остатка асфальтобетонных смесей – коксов и керамзитов.

Ряд исследований посвящены [12, 15] изучению способности адаптированных культур микроорганизмов к деструкции нефти и

нефтепродуктов. Имеется также направление очистки почвы от нефтепродуктов с помощью биокомпостов интенсивность деструкции нефтепродуктов, от которых зависит количество наполнителя, время перемешиваний, глубина аэрации почвы, температура среды и т.д.

Целью настоящей работы - изучение уровня загрязнения и свойств углеводородов замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз»

В отдельных регионах страны в качестве ориентировочно допустимых уровней используют «фоновые значения», содержания углеводородов в почве или такое содержание нефтепродуктов, при котором за счет самоочищающейся способности почвы в течение одного года восстанавливается продуктивность растений или восстанавливаются микробиологические процессы.

В настоящее время принято для земель несельскохозяйственного назначения такие пределы следующие:

- 1 уровень – 1 000...5 000 мг/кг, легкий
- 2 уровень – 5 000...10 000 мг/кг, средний
- 3 уровень – свыше 10 000 мг/кг, тяжелый

При определении уровня загрязнения замазученной почвы из промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1 мы использовали методику [16] ПНДФ 16.1:2.21-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «ФЛЮОР АТ-02».



Рисунок 1 - Образцы проб до нагрева

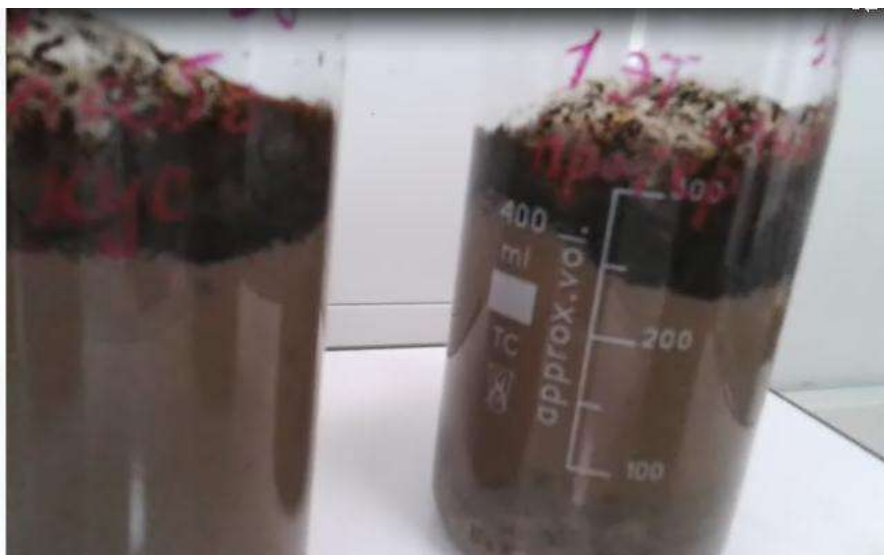


Рисунок 2 - Выделение нефти в процессе нагревания замазученного грунта

Для исследования были взяты в три стакана по 100 г. замазученного грунта (рисунки 1, 2). В стаканы с пробами добавили горячую воду и поставили на нагрев.

Сразу же при наливке кипяченой воды отмечается появление нефтяной пленки во всех 3-х стаканах. Температура при нагреве 90 °С.

Через 1 час остановили нагрев, отделили верхний нефтяной слой и взвесили; нижний слой, т.е. грунт высушили и взяли образец на анализ определения углеводородов. Масса нефти в стаканах составляли 1) 11,9640 г, 2) 13,6415 г, 3) 10,1827 г, в среднем 11,9294 г., в процентном выражении 13%.

Таким образом, результаты исследования показывают, что уровень загрязнения замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз» относится к третьему уровню фоновому значению, т.е. самоочищающаяся способность почвы очень тяжелая.

С целью изучения физико-химических характеристики углеводородов содержащего в замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз», проводили экстракцию замазученного грунта с двух кратным объемом гексана. Экстракцию проводили в стакане, при постоянном перемешивании смеси в течение 2 часа. Из экстракта отогнали гексана путем перегонки и получили вязкого темно-коричневого цвета нефти.

Характеристики нефти выделенных из замазученной почвы промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1 исследовали различными физико-химическими методами в соответствии ГОСТом для нефти и нефтепродуктов [17- 21].

Результаты исследований физико-химических свойств нефти, выделенных из замазученной почвы промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз» представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика нефти, выделенной из замазученной почвы промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз»

Характеристики	Показатели
Содержание углеводородов, %	13
Содержание мех примесей (песок), %	87
Плотность, ρ_4^{20} , г/см ³	0,883
Температура застывания, °С	31
Молекулярный вес	280
Фракционный состав по ГОСТ 2177-82:	
Температура начала кипения, °С	110
Выкипает до температуры, °С, об. %	
до 200	2,0
до 250	4,3
до 300	15,7
до 350	48,2

Таким образом, изучены характеристики нефти, выделенной из замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз» с использованием различных современных физико-химических методов анализа (Россия, Германия) в соответствии ГОСТом для нефти и нефтепродуктов. Исследован уровень «фоновое значение» от содержания углеводородов нефти в замазученной почве из промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1. Установлено, что в среднем на 1 кг замазученной почвы содержание углеводородов нефти составляют 119,294 г., в процентном выражении 13%. Установлено, что уровень загрязнения замазученной почвы из промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1 относится к третьему уровню фоновое значение, т.е. самоочищающиеся способности почвы очень тяжелые.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кудайкулова К.А., Земцева М.Б. Полигоны захоронения отходов бурения – самый доступный метод их ликвидации // Промышленность Казахстана. - 2003, №3 (18), с.60-63.
2. Исследование возможности укрепления оснований автомобильных дорог на основе нефтяного шлама Дусипов Б.Б., Алтаева З.Н., Есельбаева А.Г., Махамбетова У.К. // Проблемы химической технологии неорганических, органических, силикатных и строительных материалов и подготовки инженерных кадров: Тр. Междунар. науч.-практ. конф., Шымкент, 2002. - Т.2, с. 26-30.
3. Алтаева З.Н., Махамбетова У.К., Утегенов М.М. Нефтегрунт в дорожном строительстве // Вестн. Нац. Инж. Акад. РК. -2004, № 4, с. 90-93.
4. Хасанов Т.А., Линцов С.Г., Соколов А.И. и др. Способ очистки загрязненного грунта от нефтепродуктов и устройство для его осуществления

- // Пат. 2913 РК, МКИ E02B 15/04, А 01 С 21/00-№ 20027825; Оpubл. 15.12.95, Бюл. №4 (11).
5. Онгарбаев Е.К. Состав, свойства и способы утилизации отходов добычи и транспортировки нефти // Вестн. КазНУ, сер. хим. -2004, № 4, с. 148-151.
6. Мансуров З.А., Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К. Разработка способов термической переработки и окисления нефтяных отходов // Нефтепереработка и нефтехимия. -2004, Вып. 8, с. 49-54.
7. Мансуров З.А., Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К. Загрязнение грунтов нефтью и буровыми шламами. Утилизация отходов с получением дорожно-строительных материалов // Химия и технология топлив и масел. – 2001, № 6, с. 41-42.
8. Мансуров З.А., Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К. Разработки способов термической переработки и окисления нефтяных отходов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004, № 8, с. 49-54.
9. Онгарбаев Е.К., Тулеутаев Б.К., Мансуров З.А. Разработка способов переработки отходов добычи и транспортировки нефти // Проблемы нефтегазового комплекса Казахстана: материалы междунар. научн.-техн. конф., посвященной 70-летию юбилею академика Надирова Н.К. – В 2-х томах. –Атырау: АИНГ, 2001, Т. 2, с. 185-191
10. Бурханов Б.Ж., Ногаев Ш.Н., Кунбазаров А.К. Компостирование замазученных грунтов // Вест.КарГУ. сер. биол., мед., геогр. - 2005, №1, с. 33-34.
11. Тлеуов А.С., Шевко В.М., Тлеуова С.Т. Пути решения проблемы переработки и утилизации нефтяных отходов // Наука и образование Южного Казахстана. Сер. «Экология. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» - 2003, № 32, с. 167-168.
12. Алиева Р.М., Шилова Н.К., Файзулина Э.Р. Микробиологическое окисление дизельного топлива, бензина, керосина // Изв. НАН РК. - Сер.биол. – 1994, №1, с.51- 55.
13. Токтарбекова Ж.К. Пилотный проект компостирования нефтесодержащих отходов // Нефть и газ. -2000, №3, с.119-120.
14. Препарат «Мунайбек» для очистки от нефтяных загрязнений. Алиева Р.М., Шилова Н.К., Файзулина Э.Р., Бирюкова Л.А. // Новости науки Казахстана: ЭИ КазгосИНТИ. -Алматы, 1994. -Сер. Развитие современной науки. Будущее науки. - Вып.4, с.65-66.
15. Есенбаева Г.А., Фоломеева О.В., Мукашева Т.Д., Шигаева М.Х. Скрининг активных штаммов дрожжей деструкторов-углеводородов для очистки нефтезагрязненных почв. // Академик К.И. Сатпаев и его роль в развитии науки, образования и индустрии в Казахстане: Тр. Междунар. симпозиума, посвящ. 100-летию со дня рождения К.И. Сатпаева. Ч. I, Алматы, 1999, с.278-280.
16. ПНДФ 16.1:2.21-98 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «ФЛЮОР АТ-02».

17. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
18. ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Определение динамической вязкости смазочных масел при низкой температуре.
19. ГОСТ 2117-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
20. ГОСТ 6356-75 Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.
21. ГОСТ 20287-74 Нефть и нефтепродукты. Метод определения температуры застывания.



УДК 665.633.2

ЭФФЕКТИВНОСТИ ОКСИГЕНАТОВ НА ПОВЫШЕНИЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА РИФОРМИНГ-БЕНЗИНА

совместно с А.А. Ароновой, С.А.Изгалиевым, А.А. Байшахановой

Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Казахстанская нефть: прошлое, настоящее и будущее», посвященной 120-летию Казахской нефти. - Атырау. - 2019. - С.154-159.

Аннотация: Одно из направлений расширения производства высокооктановых неэтилированных бензинов - применение кислородсодержащих компонентов (оксигенатов). Добавление оксигенатов повышает детонационную стойкость, особенно легких фракций, полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей.

В настоящей работе разработана новая инновационная технология получения кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов. Изучено возможностей использования этинилциклогексанола в качестве присадки автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-бутиловым эфиром.

Ключевые слова: бензин риформинга, оксигенат, октановое число, этинилциклогексанол, метил-трет-бутиловый эфир.

Среди проблем, связанных с антропогенным воздействием технического прогресса на окружающую среду, проблема сокращения вредных выбросов в атмосферу автомобильным транспортом занимает первое место [1-2]. Согласно требованиям Технического регламента на

топлива Таможенного союза, использование металлосодержащих присадок с 2015 года полностью прекращено, поэтому большой интерес в качестве антидетонационной присадки представляют неметаллические соединения, а прежде всего оксигенаты.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60-90% другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом. Кроме того, в этом случае возможно поддержание состава топливно-воздушной смеси, близкое к стехиометрическому, что обеспечивает такие оптимальные характеристики бензина, как плотность, вязкость, испаряемость, углеводородный состав, которые практически не влияют на токсичность отходящих газов. Но отказ от этилирования влечет за собой проблемы, связанные с обеспечением требуемого октанового числа бензина [1-4].

Добавление оксигенатов повышает детонационную стойкость, особенно легких фракций, полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Рекомендуемая концентрация оксигенатов в бензинах составляет 3-15% и выбирается с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в топливе не превышало 2,7%. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей.

Кислородсодержащие присадки представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями. Наиболее перспективными среди них, как показал опыт их использования, оказались кислородсодержащие добавки, или оксигенаты: метанол метил-трет-бутиловый (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфиры (МТАЭ) и др. [5-7].

В то же время до сих пор не исследовано антидетонационные свойства третичных ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является инновационным и весьма актуальным.

В лаборатории ЛИП «Нефтехимия» Атырауского университета нефти и газа в течение последних несколько лет были проведены исследования на изучение свойств некоторых циклических третичных ацетиленовых спиртов, повышающих октановое число бензина. Полученные нами положительные результаты [8] указывают на необходимость продолжения исследований над новыми оксигенатами на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей использования этинилциклогексанола в качестве присадка автомобильных бензинов, как в чистом виде, так и в смеси метил-трет-бутиловым эфиром.

Методы исследования. Циклический ацетиленовый спирт этинилциклогексанол (ЭЦГ) нами получен конденсацией циклогексанола с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового эфира. Константы синтезированного спирта, соответствуют литературным данным [9,10]. Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006.

Результаты и дискуссия. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового число бензина нами определялось по приросту октанового числа бензина риформинга производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Эффективность кислородсодержащих присадок (оксигенатов) в качестве высокооктановых компонентов исследовали при введении их в бензин в концентрации от 3-х до 11% (масс.). В таблицах 1-2 представлены результаты добавки этинилциклогексанола (ЭЦГ) и метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ).

Таблица 1 – Изменение октанового числа бензина риформинга, при добавлении МТБЭ

Бензин	МТБЭ кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
Бензин риформинга $\rho=0,8730 \text{ г/см}^3$	3	92,9	94,4	+1,5	83,0	84,0	+1,0
	5	-//-	95,0	+2,1	-//-	84,8	+1,8
	7	-//-	96,1	+3,2	-//-	85,9	+2,9
	11	-//-	98,4	+5,5	-//-	87,8	+4,8
	15	-//-	99,7	+6,8	-//-	88,9	+5,9

Таблица 2 - Изменение октанового числа бензина риформинга, при добавлении этинилциклогексанола

Бензин	ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
Бензин риформинга $\rho=0,8730 \text{ г/см}^3$	3	92,9	95,7	+2,8	83,0	85,3	+2,3
	5	-//-	96,7	+3,5	-//-	85,9	+2,9
	7	-//-	97,2	+4,3	-//-	86,8	+3,8
	11	-//-	99,7	+6,8	-//-	89,0	+6,0
	15	-//-	101,6	+8,7	-//-	90,9	+7,9

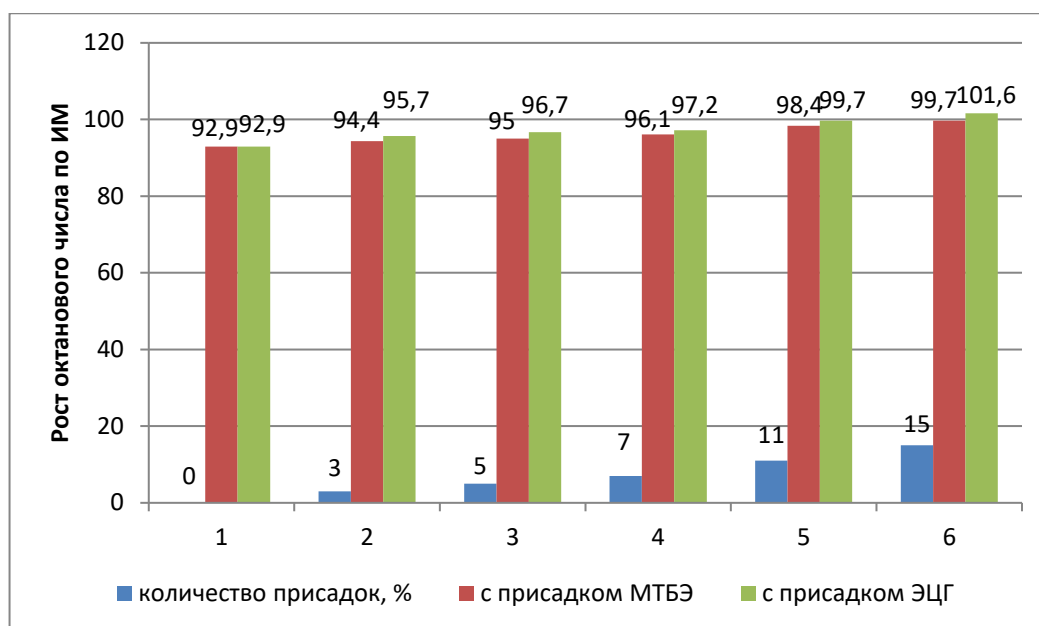


Рис.1- Изменение октанового числа бензина риформинга при добавлении МТБЭ и этинилциклогексанола по ИМ

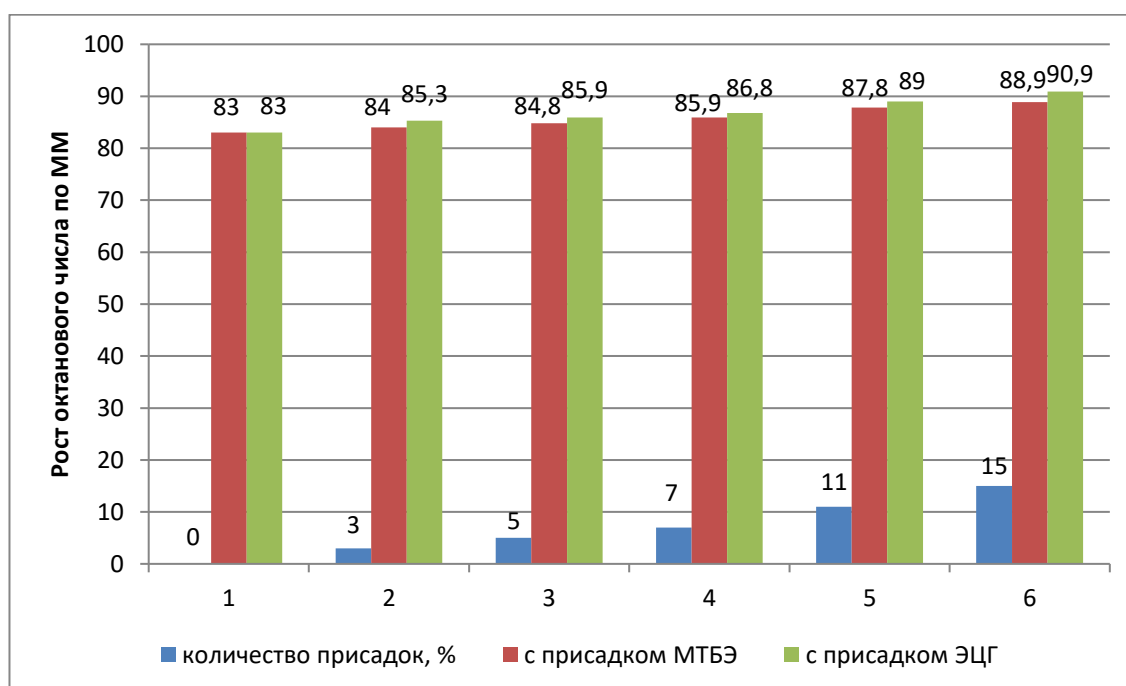


Рис.2- Изменение октанового числа бензина риформинга при добавлении МТБЭ и этинилциклогексанола по ММ

Из рисунков 1 и 2 видно, что этинилциклогексанол повышает октановое число бензина риформинга даже при его содержании в меньшем количестве, чем метил-трет-бутиловый эфир.

Как показал проведенный литературный поиск большой эффект достигается от действия смеси присадок вследствие проявления синергетического эффекта [1,2,5,6,11]. Поэтому на втором этапе исследований была проверена эффективность применения бинарных

присадок, состоящих из этинилциклогексанола и метил-*трет*-бутиловый эфира. Октановые числа смешения присадок в бензине риформинга представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Изменение октанового числа бензина риформинга, при добавлении МТБЭ+ЭЦГ (1:1)

Бензин	МТБЭ+ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ, ГОСТ 8226-82			Октановое число, ММ, ГОСТ 511-82		
		Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ	Без добавки	С добавкой	При рост ОЧ
Бензин риформинга $\rho=0,8730 \text{ г/см}^3$	3	92,9	96,2	+3,3	83,0	85,9	+2,9
	5	-//-	97,1	+4,2	-//-	86,8	+3,8
	7	-//-	99,4	+6,5	-//-	89,0	+6,0
	11	-//-	101,6	+8,7	-//-	90,9	+7,9
	15	-//-	102,8	+9,9	-//-	91,9	+8,9

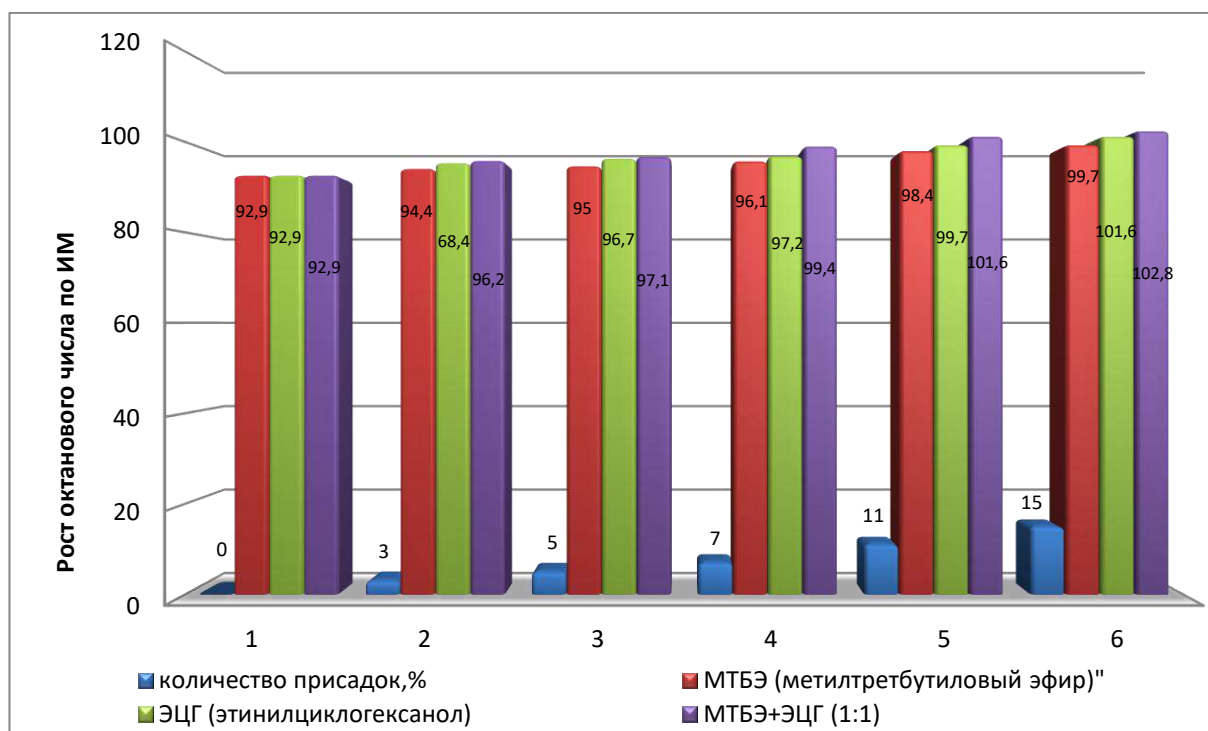


Рисунок 3- Изменение октанового числа бензина риформинга при добавлении кислородсодержащих присадок по ИМ

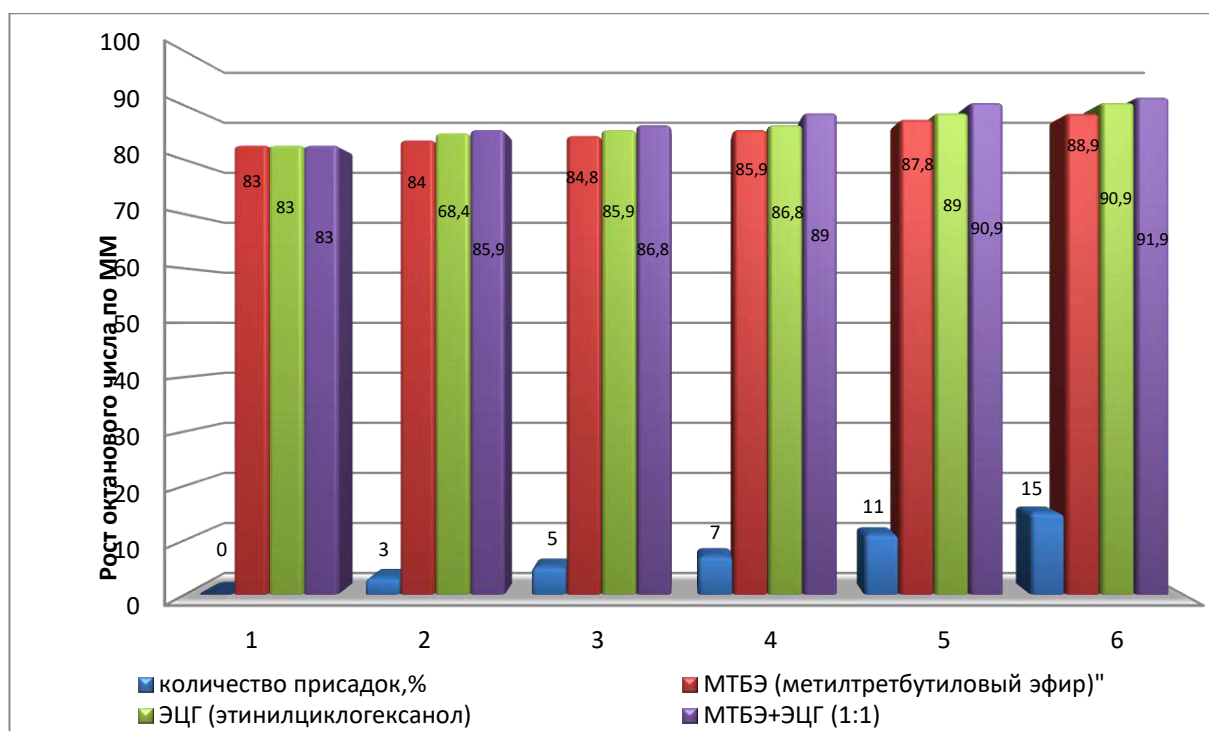


Рисунок 4- Изменение октанового числа бензина риформинга при добавлении кислородсодержащих присадок по ММ

На рисунке 3 при исследовательском методе видно, во всех случаях повышение октанового числа за счет усиления синергетического эффекта. При этом не наблюдается влияния синергетического эффекты при моторном методе исследований.

Таким образом, нами показано, что третичный ацетиленовый спирт – этинилциклогексанол можно использовать как кислородсодержащий добавок автомобильных бензинов. Применение ЭЦГ позволит расширить ресурсы высокооктановых компонентов, снизить токсичность бензинов и отработавших газов. Позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечить минимизации отрицательного воздействия отработавших газов на окружающую среду.

Список литературы

1. Емельянов В.У. Проблемы производства автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. 2010. №3. С 10-13.
2. Данилов А.М.. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.: Химия, 1996, с.102-108.
3. Simultaneous enhancement of ethanol supplement 3n gasoline and its quality improvement/ Kiatkittipong Worapon, Thipsunet Piaporn, Goto Shigeo And others// Fuel Process. Tecnol. – 2009. -89,№ 2. – P.1365-1370.
4. Oxygenated gasoline additives: saturated heat capacities between (227 and 355) K/ Paramo R., Zouine M., Sobron F., Casanova C.// J. Chem. And Eng. Date. -2004.-49, № 1. – P.58-61.
5. Данилов А.М.. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. - 288 с..

6. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: Свойства, ассортимент, применение –М.: ООО «Издательство Астрель»: 2003. -79 с.
7. Оксигенаты в автомобильных бензинах /В.М. Капустин, С.А. Карпов, А.В. Царёв. – М.: КолосС, 2011. – 336с.
8. Патент РК № 28915. Октаноповышающая добавка к бензину. Гиладжов Е.Г., Сериков Т.П., Козырев Д.В. и др.// бюллетень № 6, 15.06.2015г.
9. Назаров И.Н. Избранные труды. М., Наука, 1961, 690 с.
10. Гиладжов Е.Г. Синтез и превращение метакриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов: Диссертация кандидата химических наук Алматы, 1988. 147 с.
11. А.А.Гуреев,И.В.Коротков, Г.И. Левинсон, Г.Н.Баранова Применение эфиров в качестве высокооктановых компонентов бензинов//Химия и технология топлив и масел-1983.№6.-с.6-8.



МРНТИ 87.53.13

ҚЫРЫҚМЫЛТЫҚ КЕНОРНЫ МҰНАЙ ШЛАМЫНЫҢ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

М.Д. Уразгалиева,С.А. Изгалиев, А.Т. Сагинаев – тармен бірге

*Вестник Восточно-Казахстанского государственного университета им.
Д.Серикбаева 2019, №3,- с.63-66.*

Қазіргі заманның өзекті мәселелерінің бірі табиғат ресурстарын үнемдеу, немесе қалдықсыз өндіріс негіздерін біртіндеп өндіріс орындарына енгізу болып табылады. Сол тұрғыдан өндіріс қалдықтарын, аралық және екіншілік шикізаттарды пайдалану арқылы табиғи шикізаттар үнемделіп қана қоймай, сонымен қоса өндірістің тиімділігі артып, сонымен қатар, кәсіпорын немесе аймақ территориясының экологиялық ахуалының жақсаратыны анық. Қоршаған орта тазалығын сақтаудың бір жолы мұнай шламын екіншілік шикізат ретінде пайдалану болып табылады.

Табиғи ресурстарды тиімсіз пайдалану мен антропогендік шамадан тыс жүктеудің нәтижесінде Қазақстан территориясының жер жамылғысына кері әсерін тигізетін қазіргі уақыттағы өзекті мәселелер туындауда. Қазіргі уақыттағы экологияның басты мәселелерінің бірі поллютанттардың негізгі қоймасы ретіндегі - жер жамылғысының ластануы болып табылады. Негізгі ластанушылар – өндіріс мекемелерінде, энергетикада, әскери өнеркәсіп комплекстерінде, шаруашылық-тұрмыста пайда болатын қатты және сұйық қалдықтар, атмосфералық шығарындылар болып табылады.

Республикамыздағы өзекті мәселе табиғи ортаның мұнай және мұнай өнімдерімен ластануы болып табылады. Топырақтың мұнай және мұнай

өнімдерімен ластануының нәтижесінде топырақтың физика-химиялық қасиеттері өзгеріске ұшырайды, су-ауа режимі нашарлайды, биоценоз құрылымы бұзылады. Қазақстан Республикасы табиғи ресурстар және қоршаған ортаны қорғау министрлігінің мәліметі бойынша мұнай және мұнай өнімдерімен 1,5 млн. гектардан көп аумақ ласталған деп көрсетілген. Ластанған топырақтың көпшілік бөлігі Атырау облысында – 59%, Ақтөбе облысында – 19%, Батыс Қазақстан облысында – 13% және Маңғыстау облысында – 9% сәйкес келеді. Мысалға, Батыс Қазақстандағы мұнаймен ластану аумағы 194 мың гектарға тең, ал төгілген мұнай көлемі – 5 млн. тоннадан көп [1].

Атырау облысының жері әр түрлі дәрежеде ластанған. Ластанудың негізгі себептеріне келсек, олар – барлау ұңғымаларының апаттық атқылауы, көлік құралдарының апаты, мұнай және газ өнімдерін тасымалдау құбырларының жарылуы, мұнай мен газды сақтауда және жабдықтардың саңылаусыздылығының бұзылуы. Облыс бойынша 500 мың гектардан көп топырақ-өсімдік қабаты бұзылған. Жыл сайын Атырау облысында 1000 гектардан астам жер қалпына келтіріледі [1].

Қоршаған ортаның ластану аймағының кең ауқымды болуы, сонымен қатар, республикамыздағы мұнайды өндіру көлемінің артуына (энергетика министрі Қанат Бозымбаевтың 2018 жылғы 26-шы желтоқсандағы мәлімдемесі бойынша 2017 жылы 86,2 млн. тонна мұнай өндірілсе, 2018 жылғы өндіріс көлемі 90,3 млн. тонна көлемінде) байланысты бірінші кезектегі жоспарға кейбір мұнаймен ласталған жерлерді пайдаға асыру мәселесі тұрады. Әсіресе, Атырау мен Маңғыстау облыстарындағы ластанған жерді пайдаға асыру мәселесі өзекті болуының бірнеше себептерін келтіруге болады. Олар:

- тиімді табиғатты пайдалану ұстанымына қарама-қайшы келетін көмірсутек шикізатын барлау және өндіру аймағындағы мұнаймен ластанған ауқымды аумақтың ауылшаруашылық айналысынан шығып қалуы;
- мұнай қызметінің жоғары өнімділік пен биоалуантүрлілікке ие – Каспий теңізіне жақын орналасуы;
- шлам жинағыштардың толып кетуі.

Жол және аэроалаң құрылыс аумақтарында тасты материалдар бола бермейтіндіктен, оларды жүздеген километрге дейін тасымалдау қажеттілігі туындайды, ал ол өз кезегінде құрылыс бағасының қымбаттауына әкеп соқтырады. Көп таралған жергілікті материал болып топырақ (грунт) табылады. Сондықтан топырақты нығайту әдістерін жасақтау өзекті болып отыр.

Топырақты бейорганикалық тұтқыр материалдармен, органикалық тұтқыр материалдармен немесе кешенді (бейорганикалық + органикалық тұтқыр материалдармен) әдістермен нығайтады [2-6].

Шлам – ылғалдығы 65-85% келетін паста тәрізді масса болып табылады. Шламның көпшілігі шөгіндінің 3-4 тобына жатады және бөлшектерінің мөлшері 10^{-5} – 10^{-7} см-ге жетеді. Әр түрлі өндірістің шламы

өндірісте пайда болатын ағын суларының химиялық құрамына және оны тазарту әдістеріне байланысты өзіндік ерекшеліктерге ие болады [7].

Мұнай шламдары үш айқын фракциядан тұрады, олар: сулы, мұнайлы және қатты фракциялар. Сонымен қатар, шламдар алынатын шикі мұнайдың сапасы мен құрамына байланысты айырмашылықтары болады. Қандай болмасын шлам нақты бір қоршаған ортамен белгілі уақыт аралығында әсерлесетіндіктен, бірдей құрамы мен физика-химиялық сипаттамалары бірдей шламлар табиғатта кездеспейді.

Мұнай өнімдері, су мен механикалық қоспалардың (топырақ, саз, тат бөлшектері және т.б.) мұнай шламындағы қатынасы өте кең аралықта өзгеріп отырады. Шамамен, көмірсутектер 5-90%, су 1-52%, қатты қоспалар 0,8-65% аралығында, тығыздығы 830-1700 кг/м³ аралығында, қату температурасы -40 °С +50 °С аралығында болады. Жарқ ету температурасының өзі кең диапазон аралығында қамтылады.

Шлам ұзақ уақыт аралығында сақталған уақытта, өзіне тән қасиеттері бар бірнеше қабатқа дараланады[8]:

- мұнайлы мазутты қабат – ол тәжірибе жүзінде мазуттан құралады және қабаттың қалыңдығы шамамен 3-30 см аралығында болады;
- су қабаты – бұл қабат судан құралады, қабаттың қалыңдығы шамамен 50 – 150 см аралығында болады;
- жаңа шламды қабат – қатты қоспалармен тұнатын мазутты көмірсутектерден тұрады, қалыңдығы 20-50 см аралығында болады;
- эмульсиялы-шламды қабат – бұл қабаттағы көмірсутектер күрделі суспензиялы-эмульсионды агрегаттық күйде болады, қалыңдығы шамамен 30-100 см-ге жуық және механикалық қоспалардың өлшемі микрометрмен өлшенеді. Түсі қою сұр;
- суспензиялы-шламды қабаттағы механикалық қоспаларының өлшемі 10 мкм шамасында, түсі сұрғылт қара, қабат қалыңдығы 80-150 см;
- битумды-шламды қабат нығыздалған көмірсутектер мен механикалық қоспалардан құралады, қалыңдығы 30-60 см шамасында.

Біздер «Қырықмылтық» кенорнының жаңа шламды қабат пен битумды-шламды қабаттарының құрамын зерттедік.

Жаңа шламды қабаттың түсі – қара, су және механикалық қоспаның мөлшері айтарлықтай болмайды, консистенциясы сұйық.

Битумды-шламды қабаттың түсі қара-сұр, судың мөлшері көп және су қабаты бетіне шығып тұрады. Консистенциясы қатты, механикалық қоспалар көзге көрініп, білініп тұратын дәрежеде. Әрбір қабаттың мұнайын бөліп алу мақсатында әуелі мұнай шламын еріткіштермен (изооктан, толуол) араластырып, содан соң суын бөліп алып, механикалық қоспалардан бөліп, еріткішін айдап алып, нәтижесінде алынып отырған шламдардан мұнай бөліп алынды. 1-ші кестеде «Қырықмылтық» кенорнының мұнай шламынан бөлініп алынған мұнайдың физика-химиялық көрсеткіштері берілген.

Кесте 1

*«Қырықмылтық» кенорнының мұнай шламынан бөлініп алынған мұнайдың
физика-химиялық көрсеткіштері*

№ р/н	Физико-химиялық сипаттамалары	Жаңа шламды қабат	Битумды-шламды қабат
1	20 °С тығыздығы, г/см ³ , МЕМСТ -3900	0,8927	0,9089
2	Құрамындағы су, %, МЕМСТ -2477	13	40,8
3	Құрамындағы механикалық қоспалар, %, МЕМСТ - 6370	3,26	30
4	Құрамындағы мұнай көмірсутектері, %,	83,7	29

1-ші кестеде көрініп тұрғандай жаңа шламды қабаттан бөлініп алынған мұнай құрамындағы судың, механикалық қоспалардың және көмірсутектердің мөлшері бойынша битумды-шламды қабаттың мұнайынан сапалы.

Зерттеу жұмыстарының келесі сатысында «Қырықмылтық» кенорнының мұнай шламынан бөлініп алынған мұнайдың фракциялық құрамы анықталды. Мұнайдың фракциялық құрамы АРНП-К-ПХП жартылай автоматты аппаратында анықталды. Нәтижелері 2-ші кестеде келтірілген.

«Қырықмылтық» кен орнының мұнай шламынан бөлініп алынған мұнайдың анықталған фракциялық құрамы

Фракциялық құрамы, МЕМСТ 2177-82	Жаңа шламды қабат	Битумды-шламды қабат
Қайнау басы, °C	111	106
Айдау пайызы	Температуралық көрсеткіші, °C	Температуралық көрсеткіші, °C
5	120	118
10	146	133
15	265	270
20	286	286
25	304	305
30	318	320
35	330	320,5
40	339	340
45	346	349
50	351	357
55	356	-
60	362	-
65	365	-
70	367	-
Қайнау соңы, °C	367	357

Айта кетерлігі, екі қабаттың да 150°C-тан 240°C аралығындағы фракцияның болмауымен ерекшеленді. Сонымен қатар, фракциялық құрамы байқалған соң, қайнау басы мен қайнау соңы аралығындағы фракциялардың құрамындағы көмірсутектердің типі анықталды. Анықтауды ASTM D 1319-10 стандартына сәйкес жүргізілді. Нәтижелері 3-ші кестеде келтірілген.

«Қырықмылтық» кен орнының мұнайшламынан бөлініп алынған мұнайдың $K_6 - K_c$ фракцияларының құрамындағы көмірсутектер типі.

Көмірсутектер типі	Арендер, %	Олефиндер, %	Парафиндер, %
Жаңа шламды қабат	7	66	27
Битумды-шламды қабат	8	72	20

Екі фракцияның құрамындағы олефин көмірсутектерінің көптеп кездесуі қайнау соңы температураларының жоғары болуы себепті крекинг процестерінің орын алынуына байланысты.

Зерттеліп отырған «Қырықмылтық» кен орынының мұнай шламдары әрі қарай тас жолдарды салудағы тұтқыр материал ретінде қолдану мақсатында зерттеу жұмыстары жалғасатын болады.

Әдебиеттер тізімі

1. Министерство сельского хозяйства Республики Казахстан Комитет по управлению земельными ресурсами «Сводный аналитический отчет о состоянии и использовании земель республики Казахстан за 2017 год». 138-146 с.
2. Грушко И.М., Золотарев В.А., Глушенко Н.Ф. и др. Испытание дорожно-строительных материалов. – М.: Транспорт, 1985. – 200 с.
3. Пособие по строительству покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов из грунтов, укрепленных вяжущими материалами, к СНиП 3.06.03.85 и СНиП 3.06.06.88. – Союздорнии. М., 1990. – 205 с.
4. ҚР СТ 1218–2003. Жол және аэроалаң құрылыстарына арналған органикалық тұтқыштар негізіндегі материалдар. Сынау әдістері.
5. ҚР СТ 973–2004. Жол және аэроалаң құрылысына арналған тас материалдар және бейорганикалық тұтқыштармен өңделген қайраңдар. Техникалық шарттар
6. СТ РК 973–2004 Материалы каменные и грунты, обработанные неорганическими вяжущими, для дорожного и аэродромного строительства. Технические условия.
7. Пеганов В.Н., Каплан В.И., Курочкин А.К. Мини-завод по переработке нефтешламов // Нефтегазовые технологии. – 2001. – №1. – С. 26-34.
8. Лукутцова Н.П. Тяжелые металлы в шламах промышленных предприятий и возможные пути их использования в производстве строительных материалов // Строительные материалы, оборудования. Технология XXI века. – 2001. – №11. – С. 10-11.
9. ГОСТ Р 52063-2003. Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава методом флуоресцентной индикаторной адсорбции.
10. ASTM D1319-10. Стандартный метод определения типов углеводородов в жидких нефтепродуктах с помощью адсорбции с флуоресцентным индикатором

СОДЕРЖАНИЕ

Новые способы получения депрессорных присадок	2
Определение, обозначение и сокращения	3
Введение	4
1 Современное состояние и перспективы развития синтеза и применения депрессорных присадок к топливам	8
1.1 Механизм действия депрессорных присадок	13
1.2 Реакции окисления парафиновых углеводородов	14
1.3 Методы синтеза эфирокислот	20
2 Исследование состава и свойств продуктов окисления парафиновых углеводородов на гетерогенном катализаторе	28
2.1 Установление оптимального режима окисления <i>n</i> -гексадекана	28
2.2 Исследование состава и свойств продуктов окисления <i>n</i> -гексадекана	29
2.3 Испытание депрессорных свойств продуктов окисления гексадекана	33
2.4 Этерификация эфирокислотных фракций продуктов окисления гексадекана	34
3 Исследование реакций окисления и этерификаций жидких парафинов	37
3.1 Очистка и выделение жидких парафинов как сырья для производства и комплексного использования	37
3.2 Механизм и кинетика окисления парафинов	41
3.3 Влияние основных факторов в периодическом окислении парафинов	46
3.4 Катализаторы окисления парафина	49
3.5 Очистка и выделение жидких парафинов Мангышлакских нефтей месторождения Аксаз	54
3.6 Окисление жидких парафинов КГФ из нефти месторождения Аксаз	58
3.7 Этерификация продуктов окисления жидких парафинов	62
4. Исследование реакций окисления и этерификации промышленных твердых парафинов	65
4.1 Промышленные твердые парафины	65
4.2 Реакция окисления твердых парафинов и этерификация продуктов окисления	69
4.3 Исследование депрессорных свойств полученных соединений на температуру застывания летнего дизтоплива, выпускаемого ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод»	72
Заключение	77
Литература	79
Патенты	92
Автордың куәлігі №40201. Топырақты жолдарды бекітуге арналған құрам	93
Автордың куәлігі №47576. Топырақ жолдарды бекітуге арналған құрам (нұсқалары)	95
Өнертабысқа патент. Бензинге октанарттырушы қоспа	97
Изобретения к патенту. Октаноповышающая добавка к бензину	99
Патент на полезную модель №2334. Состав для укрепления грунтовых дорог	105

Удостоверение автора №99052. Состав для укрепления грунтовых дорог	107
Патент на полезную модель. Состав для укрепления грунтовых дорог	108
Статьи	111
1. Синтез мономеров на основе циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов	112
2. Масс-спектры некоторых 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов	117
3. Масс-спектрометрическое исследование продуктов диметил-, диэтиламинирования 1-этинилцикло-гексена-1 и 2,2-диметил-4-этинил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропирана	126
4. Структура и источники токсичных химических веществ атмосферного воздуха и почвы прикаспия	135
5. Физико-химическая характеристика пробы АСПО с нефтепровода Тенгиз-Атырау	137
6. Подбор химических реагентов в качестве ингибиторов коррозии нефтепромыслового оборудования	142
7. Получение ценных нефтехимических продуктов из парафино-смолистых отложений нефтепроводов	148
8. A new method of disposal of soil oiled	160
9. Новые способы получения депрессорных присадок на основе жидких и твердых парафинов	164
10. Влияние техногенных отходов на почву казахстанской части Прикаспия	182
11. Токсикологический анализ парафино – смолистых отложений с участка 116 км нефтепровода «Тенгиз – Атырау»	185
12. Утилизация асфальто-смолисто-парафиновых отложений	189
13. Сравнение эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового число прямогонного бензина	197
14. Зависимость эксплуатационных свойств бензиновых и керосиновых фракций нефтей западного казахстана	204
15. Влияние биоэтанола на повышение октанового число бензина УЗК	213
16. Термодинамические свойства метил- и этиладамантанов	216
17. Применение биоэтанола и его смеси в качестве высокооктановых компонентов бензинов	223
18. Исследование антидетонационных свойств этинилциклогексанола на бензин риформинга	227
19. Влияние метилтретамилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового число бензина риформинга	229
20. Эффективности оксигенатов на повышение октанового число бензина АИ-92	235
21. Эффективности оксигенатов на повышение октанового числа бензина УЗК	242
22. Изучение уровня загрязнения и свойств углеводородов замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз»	249
23. Укрепление грунтов органическими вяжущими материалами	251
24. Исследования свойств замазученных почв из скважин НГДУ «Прорваннефть»	258
25. Сравнение эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового число бензина УЗК	263
26. Сравнение эффективности метил-трет-бутилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового число прямогонного бензина	269
27. Физико-механические свойства укрепленного грунта на основе	

	замазученных почв из промзоны АО «Озенмунайгаз» НГДУ-1	277
28.	Свойства углеводородов замазученной почвы из промзоны НГДУ-1 АО «Озенмунайгаз»	283
29.	Эффективности оксигенатов на повышение октанового числа риформинг-бензина	289
30.	Қырықмылтық кенорны мұнай шламының құрамын зерттеу	295

Научное издание

Гилязов Есенгали Гилязович

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

«Новые материалы: Нефтехимия и экология»

Том 10

Утверждено и рекомендовано к печати Ученым Советом Атырауского университета нефти и газа имени Сафи Утебаева (протокол № 6 от 31.01.2020г.)

На печать 04.08.2020 г. Размер 60x84 1/16.
Офсетная печать. Шрифт «Times New Roman».
Тираж 500 экз. Заказ №1222

Отпечатано в типографии ТОО «Атырау-Акпарат»
город Атырау, ул. Ж.Молдагалиева, 29 а
тел (факс): 8(7122) 45-86-50