

НЕФТЕ ПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОСТИЖЕНИЯ
И ПЕРЕДОВОЙ ОПЫТ

2013

Москва

12

ISSN 0233-5727



16+



www.npnh.ru

НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ

12. 2013

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРЕДОВОЙ ОПЫТ

Издается с 1966 г.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ СБОРНИК

Выходит 12 раз в год

Главный редактор

д.э.н., к.т.н. **В.Е.Сомов**,
генеральный директор
ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»
(ОАО «Сургутнефтегаз»)

Зам. главного редактора:

Шершун В.Г., к.х.н., генеральный
директор ОАО «ЦНИИТЭнефтехим»;
Гальцова Н.Е., зав. отделом НТИ
ОАО «ЦНИИТЭнефтехим»

Редакционная коллегия:

Винокуров В.А., д.х.н., проф., академик
РАЕН, зав. кафедрой физической
и коллоидной химии РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина

Лapidус А.Л., д.х.н., проф., чл.-корр.
РАН, зав. кафедрой газохимии РГУ нефти
и газа им. И.М. Губкина

Мовсумзаде Э.М., д.х.н., проф.,
чл.-корр. РАО

Рябов В.А., генеральный директор
Ассоциации нефтепереработчиков
и нефтехимиков

Садчиков И.А., д.э.н., проф.,
заслуженный деятель науки РФ,
действительный член РАЕН,
зав. кафедрой экономики и менеджмента
в нефтегазохимическом комплексе
ИНЖЕКОНа

Хуторянский Ф.М., д.т.н., проф.,
зав. лаб. ОАО «ВНИИ НП»

Зарегистрирован в Государственном
Комитете Российской Федерации
по печати

Свидетельство о регистрации
№ 016079 от 07.05.1997 г.

Содержание

Переработка нефти

- Шевырин А.Ю., Лисицын Н.В., Шакун А.Н., Яковлев А.А.** Анализ
эффективности технологических схем по производству высокооктановых
бензинов 3
- Будуква С.В., Климов О.В., Леонова К.А., Дик П.П., Перейма В.Ю.,
Носков А.С.** Регенерация $CoMo/Al_2O_3$ катализаторов гидроочистки
для производства малосернистого дизельного топлива 7
- Колесников И.М., Салиху Аюба, Колесников С.И.** Кинетика риформинга
бензиновой фракции при атмосферном давлении 10

Нефтехимия

- Гулиянц С.Т., Александрова И.В., Ломакин И.А., Тушакова З.Р.**
Экономические аспекты получения стирола синтезом и дегидрированием
4-винилциклогексена-1 13
- Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Ладохина Н.П., Бабаева Г.Б.,
Сафарова Л.Р.** Синтез и антимикробные свойства N-алкилтиоэтилокси-
метильных производных 1,3-оксазациклоалканов 17
- Годжаева А.Р., Асфандиярова Л.Р.** Подбор оптимальных условий синтеза
полиэлектролита из эпихлоргидрина и диметиламина 19
- Ахмедов А.И., Гасанова А.М., Талышова Н.А.** Изучение термической
стабильности соолигомеров гексена-1 с α -метилстиролом 22

Присадки и смазочные материалы

- Каморин Д.М., Казанцев О.А., Сивохин А.П., Самодурова С.И.,
Мойкин А.А., Меджибовский А.С., Короткова Т.В.** Влияние введения
аминных звеньев на свойства поли(мет)акрилатных загущающих присадок
для масел 23
- Мамедова А.Х.** Новые гетероатомсодержащие многофункциональные
присадки на основе алкилфенолов 27
- Мухаматдинов И.И., Фахретдинов П.С., Кемалов А.Ф.** Новая
адгезионная присадка для битумов дорожного назначения 33
- Кязим-заде А.К., Нагиева Э.А., Гадиров А.А.** Модифицированные
моюще-диспергирующие алкилфенолятные присадки к моторным маслам . . 37
- Мовсумзаде М.М., Ахмедов И.М., Махмудова Л.Р., Алиев Н.А.,
Эйвазова И.М.** Трансэтерификация растительных масел
низкомолекулярными спиртами в присутствии наноразмерного катализатора 39

Автоматизация и оборудование

- Аксенов Д.Н.** Новые средства измерений теплофизических и теплотехнических
параметров материалов и конструкций 41
- Аннотации статей 43
- Перечень статей, опубликованных в информационном сборнике
«Нефтепереработка и нефтехимия» в 2013 г. 46

НОВАЯ АДГЕЗИОННАЯ ПРИСАДКА ДЛЯ БИТУМОВ ДОРОЖНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

И.И. МУХАМАТДИНОВ, П.С. ФАХРЕТДИНОВ, А.Ф. КЕМАЛОВ

Казанский (Приволжский) федеральный университет; Институт геологии и нефтегазовых технологий

Дорожная инфраструктура — жизненно важная система, влияющая на экономику государства. Существует прямая зависимость между транспортно-эксплуатационным состоянием покрытий автомобильных дорог и динамикой промышленного развития страны, которая обуславливает рост интенсивности и грузонапряжённости дорожного движения. В связи с этим очевидна необходимость выполнения работ по устранению возникающих повреждений дорожных покрытий и увеличению их сроков службы [1]. Особенно это касается асфальтобетонных покрытий, которые составляют основу сети автомобильных дорог страны [2].

Наиболее универсальным материалом для применения в качестве вяжущего при устройстве дорожных покрытий является битум. В последние годы качество битума, производимого в Российской Федерации, заметно ухудшилось. Для создания прочной асфальтобетонной композиции необходимо использовать вяжущее, наиболее стабильное к внешним воздействиям, особенно к действию воды, так как она приводит к вымыванию компонентов битума с поверхности минерала, в результате чего происходит нарушение физических и химических связей между вяжущим и наполнителем [3]. В этой ситуации для улучшения качества битума особую актуальность приобретает применение модифицирующих добавок [4].

Асфальтобетонная смесь является дисперсной системой, в которой минеральный наполнитель и другие компоненты находятся в дисперсной фазе, а расплавленный и затем отвердевший битум (связующее) — дисперсионная (сложная) среда. При этом дисперсионная среда слабо полярна, а дисперсная фаза имеет полярную поверхность с некоторым молекулярным сочетанием электроположительных и электроотрицательных фрагментов. Если битум или поверхность дисперсной фазы специально не подготовлены, то вследствие нескомпенсированности электростатических, дисперсионных и валентных взаимодействий на поверхности минерального наполнителя (дисперсной фазы) и слабого энергетического потенциала химической активности слабополяризуемой дисперсионной среды (битума), битумно-минеральные смеси обладают высоким уровнем свободной поверхностной энергии. Термодинамически выгодный минимум энергии обуславливает тенденцию к уменьшению межфазной поверхности за счёт конгломерации частиц диспер-

сной фазы (при этом также частично компенсируется свободный потенциал химических и физических молекулярных взаимодействий). В таких системах энергия связи между частицами минерального наполнителя может быть соизмеримой или выше энергии связи этих частиц с дисперсионной средой (битумом) [5].

Неудовлетворительное сцепление нефтяных битумов с минеральными наполнителями, преимущественно используемыми при изготовлении асфальтобетонных смесей в Российской Федерации, — одна из основных причин преждевременного разрушения асфальтобетонных покрытий. При этом важнейшим критерием оценки качества битумов является их способность сохранять свои свойства неизменными при длительном воздействии высоких температур и кислорода воздуха (термоокислительная стабильность) [4].

Наиболее приемлемый способ устранения вышеуказанных недостатков битумов заключается в использовании присадок различного строения, которые могут быть введены в битум или применены для предварительной лиофилизации поверхности минеральной дисперсной фазы. Использование адгезионных добавок, замедляющих процесс естественного старения битумов из-за окисления, продлевает срок службы дорожного покрытия [6]. Они направленно улучшают адгезию битума к минеральным компонентам, в том числе сцепление с увлажнёнными материалами, повышают прочностные характеристики и водостойкость дорожных покрытий [3,7]. Присадки известных производителей, часто заявляемые как универсальные, не учитывают все вышеприведённые обстоятельства и обычно рассчитаны на некоторый усреднённый вариант взаимодействия составляющих асфальтобетонной смеси.

В связи с этим цель настоящей работы — разработка поверхностно-активных присадок, улучшающих адгезию битумных вяжущих к минеральным составляющим дорожных покрытий.

Для формулировки требований к структуре соединений, потенциально повышающих адгезию битумов к минеральной подложке, в работе использовали ранее разработанную концепцию неклассических катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [8,9]. Согласно этой концепции, катионные ПАВ могут быть классическими и неклассическими. Классические катионные ПАВ характеризуются дифильными катионами с неполярными

длинноцепочечными углеводородными радикалами, гидрофобность которых непрерывна. В неклассических катионных ПАВ гидрофобность углеводородных радикалов фрагментируется (разрывается) полярными гетероатомными группировками. Такая структура обеспечивает их физико-химические свойства и адсорбционное поведение, отличающиеся от классических ПАВ [10]. Эта концепция позволила разработать высокоэффективные химические реагенты для добычи, подготовки и транспортировки нефти, а также различные продукты для других отраслей народного хозяйства: ингибиторы коррозии [11,12], эмульгаторы и деэмульгаторы водонефтяных эмульсий [13], биологически-активные вещества [14] и др.

Для разработки реагентов, повышающих адгезию битумов к минеральной подложке, использовали ту же концепцию неклассических катионных

Таблица 1

Физико-химические характеристики адгезионной присадки «Адгезолин»

| Показатели | Физические характеристики, величина | Метод испытаний |
|---|-------------------------------------|------------------|
| Внешний вид | Вязкая мёдообразная масса | Визуально |
| Цвет | От светло-жёлтого до тёмно-бурого | Визуально |
| Запах | Слабый, характерный | Органолептически |
| Плотность при 20°С, г/см ³ | 0,9538 | ГОСТ 3900-85 |
| Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с | 139,6 | ГОСТ 33-2000 |

Таблица 2

Результаты лабораторных испытаний окисленного битума БНД 60/90

| Показатели | ГОСТ 22245-90 | Образцы битумов | | |
|------------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------|----------------------|
| | | исходный | + 0,8% мас. адгезолина | + 1% мас. адгезолина |
| Пенетрация, 0,1 мм, не менее: | | | | |
| при 25°С | 61-90 | 73 | 81 | 86 |
| при 0°С | 20 | 23 | 25 | 27 |
| Температура размягчения по КиШ, °С | Не ниже 47 | 51 | 50 | 50 |
| Растяжимость, см, не менее: | | | | |
| при 25°С | 55 | 89 | 110 | 116 |
| при 0°С | 3,5 | 4,5 | 4,8 | 5,0 |
| Адгезия на щебне, баллы: | | | | |
| первоуральский | | 2 | 4 | 5 |
| Сангалык | | 2 | 4 | 5 |
| Бианка | Не регламентируется | 3 | 5 | 5 |
| Валегин-Бор | | 2 | 5 | 5 |
| Индекс пенетрации | От -1 до +1 | 0 | 0 | 0,2 |
| Температура хрупкости, °С | Не выше минус 15 | Минус 22,9 | Минус 25,7 | Минус 29,1 |

ПАВ и на её основе провели конструирование соответствующих неклассических азотсодержащих соединений. В результате разработана и осуществлена технология получения адгезионной присадки «Адгезолин»

Физико-химические характеристики адгезионной присадки «Адгезолин» представлены в табл. 1.

Исследование влияния присадки «Адгезолин» на адгезию битума к минеральной подложке проводили на примере битума БНД 60/90 производства ОАО «ТАИФ-НК» с характеристиками, представленными в табл. 2. В исходный битум добавляли различные дозировки «Адгезолина» и механически перемешивали при 130-140°С в течение 20 мин.

Определение сцепления битумного вяжущего с минеральным материалом проводилось по ГОСТ 11508-76 методом А — «пассивное» сцепление, сущность которого заключается в определении способности вязкого битума удерживаться на предварительно покрытой им поверхности минерального материала при воздействии воды [15]. Свойства вяжущего определяли согласно ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие» [16].

Поверхность зёрен щебня осматривают и проводят оценку качества сцепления битумного вяжущего со щебнем по степени сохранности плёнки вяжущего. Введена 5-балльная система оценки качества сцепления битумного вяжущего [15]. Битум считается выдержавшим испытание на «пассивное» сцепление, если после испытания сцепляемость с минеральным материалом соответствует контрольному образцу № 1 или 5 баллам, т.е. наблюдается полное покрытие битумом каменного материала. Результаты испытаний приведены также в табл. 2.

На рис. 1 приведены фотографии образцов после испытания на адгезию. При обработке минерального материала основного характера исходным битумом



Рис. 1. Результат воздействия адгезионной присадки на сцепление битума с каменным материалом:

а — исходный битум БНД 60/90 без добавки; б — битум + 1% мас. адгезолина

мом, т.е. без добавки модификатора, плёнка вяжущего сохраняется на поверхности щебня на площади менее 50% и на обнажившейся поверхности наблюдаются отдельные капельки битума, что соответствует 2 баллам.

При добавке 1% мас. модификатора на битум после испытания на адгезию наблюдается полное покрытие поверхности минерального материала. Это соответствует 5 баллам по пятибалльной системе.

Установлено, что качество адгезии зависит от дозировки «Адгезолина». На рис. 2 представлена зависимость адгезии битума к каменному материалу (в баллах) от содержания присадки в битуме (% мас.). Из представленных данных видно, что заметное улучшение качества битумного вяжущего начинается при 0,6%-м содержании предлагаемой присадки. Увеличение дозировки приводит к достижению максимума при содержании добавки 0,9-1% мас. Дальнейшее увеличение дозировки экономически нецелесообразно.



Рис. 2. Зависимость адгезии от содержания присадки

Битум обладает отличными водоотталкивающими свойствами, но при этом плохо сцепляется с гидрофильными поверхностями большинства разновидностей каменного материала из-за того, что в условиях эксплуатации дорожных покрытий гидрофильные от природы каменные материалы обладают большой совместимостью с водой. Это значит, что битум трудно прилипает к влажной поверхности и через определённое время вымывается водой. На практике степень адгезии между битумом и каменным материалом зависит от химической природы

компонентов и, следовательно, от разновидности битума и типа каменного материала [17].

Процесс образования адгезионной связи обычно делят на две стадии. На первой, так называемой транспортной стадии, происходит перемещение молекул адгезива (клеящего вещества, связующего) к поверхности субстрата (тело, на которое наносится адгезив), взаимодействие функциональных групп этого адгезива с их определённым ориентированием в межфазном слое. В результате этого обеспечивается тесный контакт молекул и/или ассоциатов адгезива к субстрату. Протеканию первой стадии процесса адгезии способствуют повышения температуры и давления, а также перевод одной из фаз (обычно адгезива) в жидкое состояние растворением или плавлением. Более тесный контакт между адгезивом и субстратом можно также достигнуть дополнительной тщательной очисткой взаимодействующих поверхностей.

Вторая стадия адгезии состоит в непосредственном межмолекулярном взаимодействии адгезива и субстрата, которое может быть обусловлено различными силами — от ван-дер-ваальсовых до химических. Межмолекулярным взаимодействием контактирующих фаз завершается процесс адгезии, что соответствует минимальной межфазной (поверхностной) энергии [18].

Разработанная авторами адгезионная добавка «Адгезолин» представляет собой неклассическое катионное ПАВ. Исходя из вышеизложенных представлений, можно предположить, что эффективность «Адгезолина» связана с наличием разрывов гидрофобности углеводородных радикалов полярными гетероатомными фрагментами, которые обеспечивают необходимую суммарную величину гидрофильно-лиофильного баланса (ГЛБ) и оптимальное расположение этих полярных группировок, а также гидрофобных углеводородных радикалов по длине молекулы адгезива. Кроме того, большое влияние при этом оказывает величина цепи неполярных углеводородных радикалов и место их нахождения. Всё это позволяет обеспечить наиболее эффективные взаимодействия «Адгезолина» с поверхностью дисперсионной фазы и объёмом дисперсионной среды.

По существующей технологии приготовления асфальтобетонных смесей, применяемых на асфальтобетонных заводах, битум подвергается воздействию высоких температур. При этом существенным недостатком используемых в настоящее время в дорожном строительстве адгезионных присадок является их термическая нестабильность (не выше 140-150°C).

Исследования термической стабильности битумов, модифицированных присадкой «Адгезолин», проводили при температурах 163, 180 и 200°C и длительности нагревания 25 ч с основными и кислыми каменными материалами. Пробы отбирали через каждые 5 ч и проверяли адгезию подвергнутых термическому воздействию модифицированных

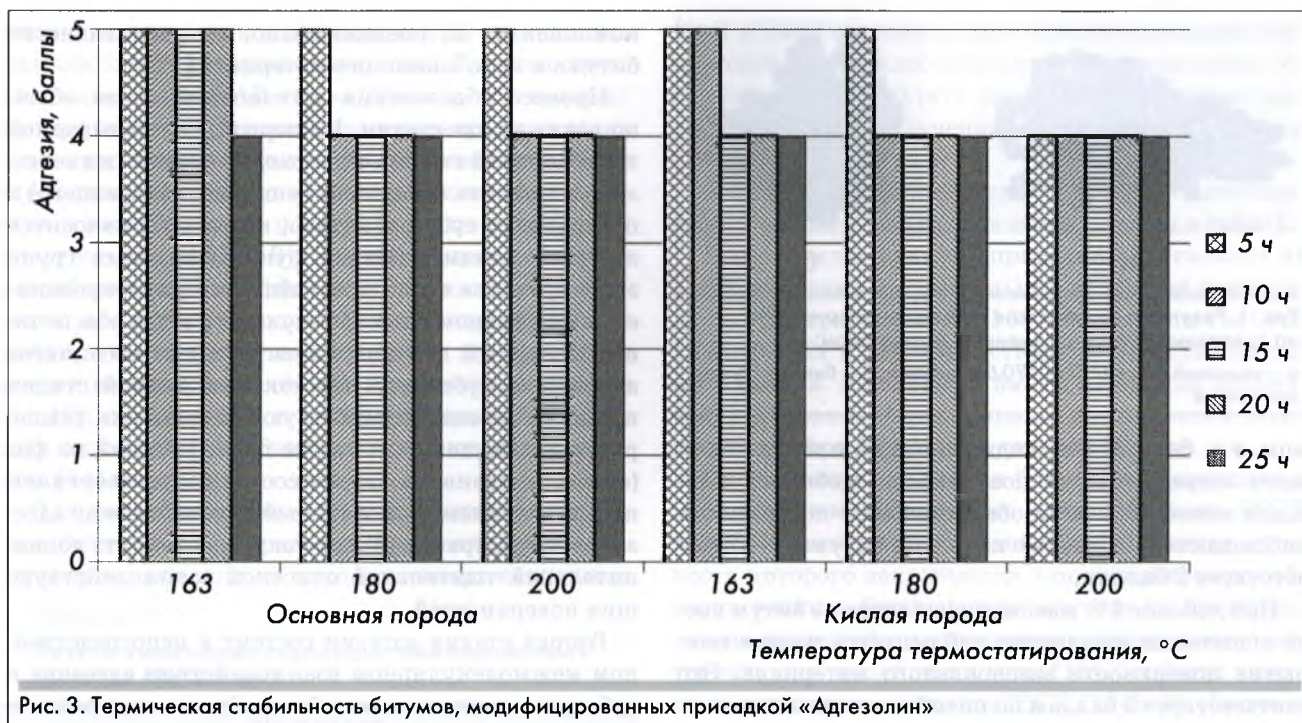


Рис. 3. Термическая стабильность битумов, модифицированных присадкой «Адгезолин»

битумов к минеральной подложке по методике [15]. Как видно из данных, представленных на рис. 3, термостатирование при температуре 163°C в течение 20 ч обеспечивает адгезию, оцениваемую 5 баллами, что соответствует контрольному образцу № 1. Увеличение времени выдерживания при этой температуре до 25 ч приводит к некоторому уменьшению адгезии (см. рис. 3). При 180 и 200°C 10-часовое и более длительное термостатирование приводит к снижению адгезии до 4 баллов.

Таким образом, на основе концепции неклассических катионных ПАВ создана новая адгезионная присадка «Адгезолин», значительно улучшающая адгезию битумов к поверхности минерального материала дорожных покрытий и обладающая повышенной термической стабильностью.

Полученные результаты испытаний позволяют рекомендовать её к применению в асфальтобетонных смесях для дорожных покрытий. Наличие в составе битума рекомендуемой присадки не только повышает адгезию вяжущего к минеральным материалам основного и кислого характера, а также улучшает физико-механические свойства получаемых дорожных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Высоцкая М.А. Оценка качества битумо-минеральных композитов с применением пористых наполнителей // Дороги и мосты: Сб. науч. трудов. — М.: ФГУП «РОСДОРНИИ», 2012. — Вып. 27. — С. 241-250.
2. Руденский А.В. Битумные вяжущие улучшенного качества, модифицированные, комплексные, композиционные // Дороги и мосты: Сб. науч. трудов. — М.: ФГУП «РОСДОРНИИ», 2007. — Вып. 2. — С. 208-214.
3. Михалюк М.М., Ткачев С.М. Модифицированные битумы для дорожного строительства // Мир дорог. — 2011. — № 57.

4. <http://klarisa-ufa.ru/productions/prisadki/>
5. <http://nanosintez.kz/sites/default/files/Vliyanie%20na%20termostabilnost%20bituma.pdf>
6. http://www2.starasphalt.com/additiv1A_engl.asp
7. Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисления битумов и модифицированные битумные материалы на их основе: Автореф. дис. докт. техн. наук. — Казань, 2005. — 41 с.
8. Фахретдинов П.С. Функционально замещённые N-[поли(алкиленокси)карбонилметил]-аммониевые соединения. Синтез, свойства и применение в нефтяной промышленности: Дис. канд. хим. наук. — Казань, 1997. — 290 с.
9. Фахретдинов П.С. Концепция неклассических катионных поверхностно-активных веществ // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. — М., 2007. — С. 483.
10. Курамшина О.И., Ширококов И.Б., Фахретдинов П.С., Голубев И.Ю. Изучение процесса мицеллообразования по результатам физико-химических исследований и методам молекулярной динамики // Вестник Удмуртского университета. — 2010. — Вып. 2. — С. 28-42.
11. А.с. 1361944 СССР — заявл. 1986 г.
12. Пат. 1531416 РФ — заявл. 1988 г.
13. Фахретдинов П.С. Деэмульгирующие свойства новых функциональнозамещённых имидазолиновых соединений / П.С. Фахретдинов, И.Ю. Голубев, Г.В. Романов, Р.Ф. Хамидуллин // Нефтегазовое дело [электронный ресурс]. Режим доступа — http://www.ogbus.ru/authors/Fahretdinov/Fahretdinov_4.pdf, свободный — проверено 3.11.10 — 2010. — 15 с.
14. Пат. 2221776 РФ — заявл. 2002 г.
15. ГОСТ 11508-76. Битумы нефтяные. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком.
16. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие.
17. http://www.akzonobel.com/ua/system/Images/AkzoNobel_TB_AP_2010_Rus_tcm74-42314.pdf
18. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1988. — 464 с.