

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА  
им. Мирзо Улугбека**

**Бобояров Дамир**

*УДК 665.5*

**«ОЧИСТКА ФЕНОЛОМ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ ИЗ НОВОГО  
НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ»**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

*на соискание степени магистра*

*по специальности*

**Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Нарметова Г.Р.**

**Ташкент 2016**

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА I. НЕФТЯНЫЕ МАСЛА</b> .....	6
1.1. Состав, свойства и применение (Литературный обзор).....	6
1.2. Стабилизация масел с помощью специальных присадок.....	12
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	22
<b>ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	22
II.1. Объекты исследования .....	22
II.2. Методы исследования.....	24
<b>ГЛАВА III. ПОЛУЧЕНИЕ БАЗОВЫХ МАСЕЛ ИЗ НЕФТЕГАЗОКОН-</b> <b>ДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ</b> .....	42
<b>ГЛАВА IV. ОЧИСТКА НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ</b> <b>СЕЛЕКТИВНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ</b> .....	50
IV.1. Основное назначение процесса.....	50
IV.2. Температура очистки и кратность растворителя.....	52
IV.3. Особенности очистки нефтяного сырья селективными растворителями...	54
IV.4. Параметры и режимы очистки масел.....	55
<b>ГЛАВА V. ОЧИСТКА БАЗОВЫХ МАСЕЛ ФЕНОЛОМ</b> .....	58
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	63
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	64

## ВВЕДЕНИЕ

Годы независимости нашей Республики характеризуются огромными темпами развития технического прогресса в различных отраслях, особенно в автомобильной промышленности, что в свою очередь повышает требования к нефтепродуктам, в частности к дизельным топливам.

Президент Ислам Абдуганиевич Каримов в своей книге «Мировой экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана» отмечает, что «антикризисная программа находится в действии» и определяет ее конкретные ключевые задачи, одной из которых является «переход на международные стандарты качества, что позволит обеспечить устойчивые позиции как на внешнем, так и внутреннем рынках».

Принимаются меры по реализации Постановления Президента Республики Узбекистан «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах» по дальнейшему углублению структурных преобразований, направленных на опережающее развитие топливно-энергетического комплекса электроэнергетической отрасли, осуществление масштабной модернизации, технического и технологического обновления энергопроизводства с внедрением современных оборудования и технологий [1].

**Актуальность работы:** Недра Узбекистана богаты природными ресурсами, в том числе и газом. Следовательно, развитие нефтепереработки – одна из важнейших задач на пути осуществления топливно-энергетической независимости Республики.

В Узбекистане открыто 171 месторождения нефти и газа. Из них добыча нефти осуществляется на 51 месторождение, добыча газа – на 27, конденсата – на 17.

Увеличение производства высокооктановых бензинов, малосернистых дизельных и авиационных топлив, нефтяных масел, парафиновых и ароматических углеводородов достигается за счет глубокой переработки нефти и вторичных процессов.

В связи с этим поставленная в данной работе цель и ее выполнение

является актуальным.

Глубокая очистка полупродуктов масляного производства позволяет получать на современных заводах качественные высокоиндексные масла с различными видами присадок.

В свете вышеуказанного в работе была поставлена цель – очистка фенолом нефтяных масел из нефтегазоконденсатного сырья, в частности из новой нефти Андиганского месторождения и рассмотрение технологии получения.

**Степень изученности проблемы:** Для очистки нефтяных масляных дистиллятов рекомендуется различные растворители: фурфурол, N – метил пирролидон, кетон, толуол, фенол, щелочи, кислоты, их смеси, а также твердые вещества – различные сорбенты. Исследованием отечественной и зарубежной литературы, а также патентов и данных интернета нами установлено, что оптимальным веществом для очистки масляных дистиллятов является фенол.

**Цель исследования:** очистка фенолом нефтяных масел из нового нефтегазоконденсатного сырья.

**Задачи исследования:**

- полная физико-химическая характеристика нового нефтегазоконденсатного сырья согласно Госстандартам;
- выделение из объекта исследования базовых нефтяных масел и их физико-химическая характеристика;
- рассмотрение вопросов селективной очистки нефтяных масел и технологической схемы их получения.

**Методы и объекты исследования:** были использованы классические и современные методы исследования, позволяющие охарактеризовать новое нефтегазоконденсатное сырье всеми физико-химическими параметрами.

Объектами исследования были новое нефтегазоконденсатное сырьё, которое подвергается фенольной очистке с целью получения высокоиндексных нефтяных масел.

**Научная новизна:** Впервые получены нефтяные базовые масла из новой нефти Андиганского месторождения, они охарактеризованы всеми физико-химическими параметрами. Найдено, что нефть является смолистой, сернистой, парафинистой.

Рассмотрением и анализом отечественной и зарубежной литературы установлено, что оптимальным для очистки нефтяных базовых масел из высокосернистых и высокопарафинистых нефтей является фенол. Установлена более высокая избирательность фенола по отношению к другому применяемому растворителю фурфурола.

**Практическая ценность:** Показана возможность получения базовых нефтяных масел из местной новой Андиганской нефти. Полученные масла обладают хорошими вязкостно-температурными свойствами.

На основании проведенных исследований составлена принципиальная схема очистки нефтяных масляных дистиллятов с целью улучшения их эксплуатационных качеств.

**Структура и объем диссертации:** диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка используемой литературы из 68 библиографических наименований и изложена на 68 страницах компьютерного текста, включает 7 рисунков и 3 таблицы.

## ГЛАВА I. НЕФТЯНЫЕ МАСЛА.

### 1.1. Состав, свойства и применение (Литературный обзор)

Мировое производство нефтяных масел [2-6] и других смазочных материалов (пластичных смазок, смазочно-охлаждающих жидкостей и т.п.) достигает 30 млн. т/год. От их качества во многом зависит надежность работы различного оборудования, несоизмеримо более дорогого, чем смазочный материал. Срок службы транспорт пых средств и других механизмов только за счет применения высококачественных смазочных материалов можно увеличить 2-3 раза. Наряду с выполнением основной функции - уменьшением трения, износа и предотвращением задиров трущихся поверхностей - существенно повышаются требования к защитным свойствам масел, их способности диспергировать и удерживать во взвешенном состоянии твердые микрочастицы, уплотнять зазоры большее значение приобретают масла с индексом выше 100 с хорошими пусковыми свойствами и высокой приемистостью к присадкам [7,8].

Углеводородный состав: нефть представляет собой сложную смесь углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ и небольшого количества органических соединений, содержащих серу, кислород и азот [9-12]. В состав нефти входят все основные классы углеводородов — парафиновые, нафтеновые, ароматические и их смеси (парафино-нафтеновые, нафтено-ароматические и др.). Непредельных, или олефиновых углеводородов в сырой нефти содержится очень мало (образуются и накапливаются они в легких нефтепродуктах в процессах термического превращения углеводородов нефти). Содержание углеводородов основных классов в нефтях неодинаково и в зависимости от происхождения нефти колеблется в широких пределах.

Нефть является сырьем для производства различных видов нефтепродуктов (ассортимент товарных нефтепродуктов насчитывает более 600 наименований) [13,15].

Рассмотрим основные группы углеводородов, входящих в состав

масляных фракций и остатков, и их влияние на качество товарных масел [16,18]. Практически во всех нефтях, а следовательно, во фракциях и остатках, получаемых при их атмосферно-вакуумной перегонке, содержатся: парафиновые углеводороды (нормального и изо-строения); нафтеновые углеводороды (с различным числом колец в молекуле и содержащие пяти- и шестичленные кольца с боковыми парафиновыми цепями); ароматические углеводороды (моно- и полициклические, а также нафтено-ароматические с парафиновыми цепями разной длины); смолисто-асфальтеновые вещества; неуглеводородные компоненты (серу-, кислород-, азотсодержащие соединения).

Влияние углеводородного состава на основные свойства масел. Основными показателями, определяющими поведение масел в эксплуатации, являются: вязкость и ее изменение с температурой (вязкостно-температурные свойства); подвижность при низких температурах (низкотемпературные свойства); устойчивость против окисления кислородом воздуха (химическая стабильность); смазочная способность; защита металлов от коррозионного воздействия внешней среды [19].

Вязкость и вязкостно-температурные свойства масел зависят от их фракционного и химического состава. С повышением температуры вязкость масел уменьшается. Содержащиеся в масле углеводород по-разному влияют на вязкость и ее изменение с температурой. Парафиновые углеводороды характеризуются наименьшей вязкостью. С разветвлением цепи их вязкость возрастает, вязкостно-температурные свойства ухудшаются. Циклические углеводороды (нафтеновые и ароматические) значительно более вязкие, чем парафиновые. При одинаковых структурах вязкость нафтеновых углеводородов выше, чем ароматических. В общем случае, чем больше колец в структуре молекулы и чем разветвление боковые цепи, тем выше вязкость. Наибольшую вязкость имеют смолисто-асфальтеновые вещества.

Важнейшей характеристикой масел является изменение их вязкости с температурой - индекс вязкости (ИВ) или вязкостно-температурная

характеристика, показателем которой является коэффициент вязкости (отношение  $V_{50}/V_{100}$ ). Чем более пологая температурная кривая вязкости (меньше коэффициент вязкости), тем выше значение ИВ и более качественно масло (современные масла должны иметь индекс вязкости не менее 90). Вязкостно-температурная характеристика масла зависит от типа и строения углеводородов, входящих в его состав. Наиболее пологую вязкостно-температурную кривую и, следовательно, наибольший ИВ имеют парафиновые углеводороды. ИВ изопарафиновых углеводородов меньше, чем нормальных. Для циклических углеводородов характерно улучшение вязкостно-температурных свойств с уменьшением цикличности молекул и увеличением длины боковых цепей.

Классификация и характеристика масел различного назначения. Работа смазочного масла в узле трения в значительной степени зависит от условий эксплуатации (температуры, нагрузки, скорости перемещения, состава окружающей среды и т.п.) и характера работы механизма или машины (постоянных или переменных внешних воздействий, остановок и т.п.). Наибольшее значение имеют: конструктивные особенности узла трения (тип, размер, характер движения трущихся поверхностей и т.п.), система смазки и материалы, с которым масло контактирует в процессе работы, условия эксплуатации узла трения; сроки смены масла [11-13].

Существуют три общепринятые классификации нефтяных масел по составу, по способу производства (или способу очистки) и по назначению.

По своему происхождению смазочные материалы разделяются на растительные, животные и минеральные.

Растительные и животные масла и жиры, как известно, представляют собой глицериновые эфиры (глицериды) высших кислот жирного ряда, предельных (пальмитиновая, стеариновая) непредельных (олеиновая) и более сложных по своему составу, какова, например, рицинолевая кислота. Все эти масла характеризуются способностью при гидролизе, протекающем особенно легко в присутствии минеральных кислот и щелочей (обмыливание), давать

глицерин и свободную органическую кислоту.

До половины прошлого столетия растительные и животные жиры и масла были единственным смазочными материалами. Они применялись сначала даже для смазки подвижного состава железных дорог; так, например, в Германии для этой цели употребляли сурепное масло, во Франции, Бельгии и Англии - кокосовое масла. Лишь в 60-х годах стали появляться в практике смазочного дела минеральные масла, а именно: сначала каменноугольные и сланцевые, а затем и нефтяные.

Растительные масла содержатся в семенах и плодах различных растений и получают из них либо прессованием, либо экстракцией. Таковы, например, масла: касторовые из семян клещевины, рапсовое или сурепное, из семян черепицы, льняное - из льняного семени, хлопковое из семян хлопчатника, горчичное из семян горчицы, оливковое – из плодов масличного дерева (оливки), пальмовое из сердцевин кокосового ореха и многие другие. Некоторые из этих масел являются прекрасным смазочным материалом; таковы, например, масла касторовое, горчичное, оливковое находящие известные применения и в настоящее время главным образом в виде смесей с минеральными маслами (компаундированные масла). Другие растительные масла не могут применяться в качестве смазочных в виду их склонности более или менее легко подвергаться аутооксидации, т.е. поглощать кислород воздуха, с превращением в твердые эластичные лаки: таково, например, льняное масло, принадлежащее к типу высыхающих растительных масла не могут, а также полувысыхающие масла, вроде хлопкового и др.

Животные масла и жиры получают вытапливанием из туш животных (киты, тюлени, дельфины и др.). Они отличаются от растительных масел более высокой температурой плавления, а также часто представляют собой прекрасный смазочный материал, который находит широкое применение главным образом при изготовлении компаундированных и консистентных смазок. Таковы, например: говяжье, баранье и свиное сало;

говяжье и свиное масло жидкий отжим от соответствующих сортов сала; спермацетовые масло жидкий отжим от китового спермацета, тюленье и дельфинье масло и соответствующей ворвани и др. Помимо дефицитности большим недостатком этих смазочных материалов являются их сравнительно малая устойчивость в рабочих условиях, в результате чего наступает их разложение (прогорание) и даже осмоление.

Минеральные масла при современном масштабе применения смазочных материалов в различных видах промышленности представляют собой основной материал этого рода. Получаются они почти исключительно соответствующей переработкой масляных мазутов и нефтей, а их сортимент, в соответствии в разнообразным их применением чрезвычайно велик.

По составу нефтяные масла подразделяются на дистиллятные, полученные из соответствующих масляных фракций вакуумной перегонки мазута; т.е. из гудрона или концентрата; компаундированные, полученные при смешении дистиллятного и остаточного компонентов; загущенные, полученные введением в базовые масла полимерных присадок. По способу очистки выделяются следующие группы масел: кислотно-щелочной очистки; кислотно-контактной очистки; селективной очистки: гидроочистки.

По назначению нефтяные масла можно разделить на смазочные и несмазочные. Выделяют следующие группы смазочных масел: моторные, индустриальные и приборные, трансмиссионные, цилиндрические и судовые, турбинные, компрессорные. Несмазочные нефтяные масла, в свою очередь, делятся на: электроизоляционные, консервационные, гидравлические, технологические, вакуумные и белые.

Электроизоляционные масла, к которым относятся трансформаторные, конденсаторные и кабельные, представляют собой специфическую группу так называемых токонесущих частей электрооборудования, гашения электродугов выключателях: выполняют они также функцию теплоотводящей среды.

В наибольших количествах и ассортиментах производят и применяют

трансформаторные масла (6 марок). Существенное влияние на свойства электроизоляционных масел оказывает их состав. Минимальными значениями диэлектрических потерь и наилучшими показателями других диэлектрических свойств обладают нефтено-парафиновые углеводороды. Они имеют и наилучшие вязкостно-температурные показатели, хотя в наибольшей степени склонны к окислению, которое существенно ухудшает диэлектрические свойства масел.

В свете только что рассмотренных фактов останутся понятными прежние наблюдения различных авторов, что высокоочищенные трансформаторные масла обладают большей склонностью к аутоокиссации и выделению шлама в процессе их работы, чем аналогичные масла меньшей степени очистки [20]. Подобного роли «переочищенные» масла легко получается, например, при обработке масла много дистиллата дымящей серной кислотой. С другой стороны, показано что, добавки к переочищенному маслу недоочищенного или слабо очищенного масла повышают стабильность недоочищенного масла. Очевидно, что недоочищенное масло содержит какие-то вещества - ингибиторы [21], которые, будучи способные стабилизировать малоустойчивые компоненты масла, удаляются при достаточно глубокой его очистки: такими ингибиторами могут быть, согласно вышеизложенному, ароматические углеводороды недоочищенного масла, точнее продукты окисления этой ароматики, например фенолы, смолы ароматического происхождения и т.п. Действительно, добавлением к хорошо очищенному («переочищенному») вазелиновому маслу 3-10% смол из масляного дистиллата, богатого тяжелой ароматикой (например, из тяжелой балаханской нефти), удалось значительно погасить стабильность вазелинового масла в отношении его к окисляющему действию кислорода.

Ещё более наглядную картинку стабилизации масел дают добавки к ним некоторых специальных ингибиторов и присадок [22-26], и в этом направлении в настоящее время исследовано весьма большое количество веществ; некоторые из них проявляют громадную эффективность и находят

применение в качестве ингибиторов для защиты как изоляционных, так и смазочных масел.

## **I.2. Стабилизация масел с помощью специальных присадок**

Присадками называются вещества, добавляемые в минимальных количествах с целью значительного улучшения эксплуатационных свойств топлив и масел [27].

Требования, предъявляемые к самым различным качествам и свойствам нефтяных масел, постоянно возрастают [28-30].

Следует признать, что химические свойства углеводородов нефтяных масел в некоторых случаях не соответствуют жестким условиям эксплуатации двигателей и машин, для которых они предназначены. Это несоответствие вызвало поиски новых неуглеводородных видов синтетических смазочных масел. Однако на современном этапе развития промышленности в качестве смазочных материалов пока применяются и ещё долго будут применяться нефтепродукты, а проблема их качества и соответствия условиям эксплуатации решается главным образом путем широко использования разнообразных присадок [31-32].

Многочисленные присадки к нефтяным маслам, применяемые в настоящее время, принято делить по их назначению на следующие группы:

1. Депрессаторы - присадки, улучшающие низкотемпературные свойства масел.
2. Присадки, препятствующие образованию кристаллов льда в авиатопливах и антиобледенительные - предотвращающие обледенение карбюраторов автомобильных двигателей.
3. Присадки против скопления статического электричества в топливах.
4. Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел.
5. Противоизносные присадки - улучшающие смазывающие свойства масел при граничной смазке.
6. Моющие присадки к маслам - предотвращающие накопление нагаров

на поршневой группе двигателей.

7. Антипенные присадки к маслам.

8. Многофункциональные присадки - способные улучшать одновременно различные эксплуатационные свойства нефтепродуктов.

Рассмотрим кратко отдельные типы присадок.

### **Депрессаторы**

При низких температурах нефтяные масла застывают и теряют подвижность. Это затрудняет транспортировку масел в зимних условиях ухудшает их прокачиваемость по маслопроводящей системе, а также является причиной износа трущихся частей в двигателях при запуске их на холоду. Причина застывания масел, как уже указывалось, - образование кристаллической решетки твердых углеводородов и резкое повышение вязкости при низких температурах. Выпадение кристаллов парафиновых углеводородов при низких температурах в реактивных и дизельных топливах затрудняет фильтрацию этих топлив, что может вызвать серьезные затруднения с подачей топлива в двигатель. Для снижения температуры застывания и улучшения прокачиваемости некоторых сортов дизельных и реактивных топлив, а главное различных нефтяных масел к ним добавляются присадки, получившие название депрессоров или депрессаторов. Эта группа присадок была предложена более 30 лет тому назад.

Добавки указанных присадок к топливам и маслам позволяют снижать их температуры застывания на 20-30°C, а иногда и больше. Кроме того, вязкость дистиллатных масел при низких температурах в присутствии присадок увеличивается менее резко, чем без присадок. Присадки этого типа имеют большое практическое значение. Эффективность депрессаторов зависит от количества добавленной присадки, так и от химического состава топлив или масел, от вязкости масел и содержания в них твердых парафинов.

О механизме действия депрессаторов единого мнения не существует. Вероятно, препятствовать начальной кристаллизации парафинов они не в состоянии. Видимо, их воздействие в основном заключается в том, что они

затрудняют рост кристаллов парафина, разрушают структуру кристаллических решеток и тем самым сдвигают температуру потери подвижности в область более низких температур.

### **Присадки, препятствующие образованию кристаллов льда и топливах, и антиобледенительные присадки**

Вследствие гигроскопичности авиационных и реактивных топлив, особенно содержащих повышенное количество ароматических углеводородов, в них накапливается влага. При низких температурах в баках самолетов в топливе образуются кристаллики льда. Это может вызвать забивание фильтров и, следовательно, опасность аварии. Для предотвращения забивания фильтров и, следовательно, опасности аварии. Для предотвращения выпадения из топлива льда применяются присадки типа спиртов и гликолей. В частности, широко употребляются этиловый и изопропиловый спирты. Механизм действия подобных присадок заключается в том, что, растворяясь в воде, они снижают ее температуру застывания.

При низких температурах и большой влажности воздуха иногда наблюдается обледенение карбюраторов автомобильных двигателей. Борьба с этим вредным явлением ведется путем добавления к автотопливу присадок, которые получили название антиобледенительных. Они представляют собой различные спирты, гликоли и их эфиры. Эти вещества либо, растворяясь в воде, снижают ее температуру застывания, либо, адсорбируясь на мелких кристалликах льда, препятствуют их объединению в сплошную корку льда.

### **Присадки против скопления статического электричества в топливах**

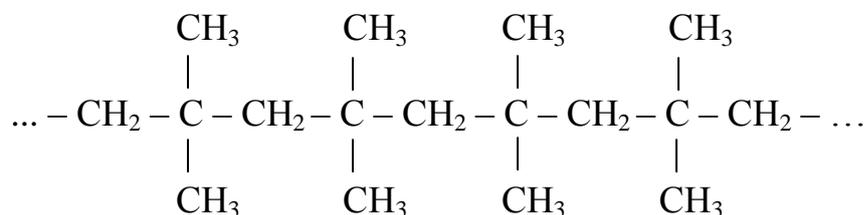
Вследствие весьма низкой электропроводности нефтяных топлив накопление в них зарядов статического электричества очень опасно. По этой причине неоднократно происходили взрывы и пожары. Заряды значительной силы возникают при перекачках, использовании бензинов для отмывки

тканей при перекачках, использовании бензинов для отмывки тканей и тому подобных операциях. Единственной защитой в этих случаях должно быть увеличение проводимости топлива, чтобы электрические заряды переходили на заземленные металлические части резервуаров или аппаратуры. Для увеличения проводимости топлив к ним добавляют специальные присадки, например, соли органических кислот. Так, импортная «антистатическая» присадка фирмы «Шелл» представляет собой смесь растворов двух солей: кальциевой соли ди-(2-этилгексил) сульфосукциниловой кислоты и хромовых до С<sub>18</sub>.

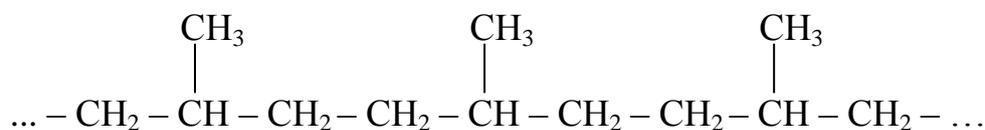
### Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел

Вязкостными присадками называются такие вещества, которые при смешении с маловязкими маслами значительно увеличивают существенного влияния - отрицательных. Следовательно, добавление присадок позволяет получать из маловязких масел высоковязкие, характеризующиеся к тому же пологой температурной кривой вязкости.

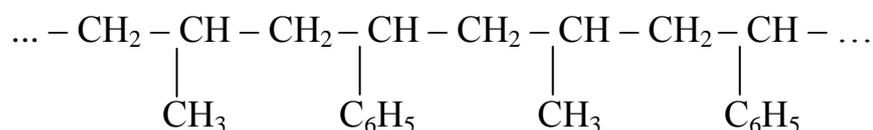
В качестве вязкостных присадок используются разнообразные полимеры, обладающие весьма большой вязкостью. Наибольшее распространение получили полиизобутилены (опанол, эксанол - в США, суперол - в бывшем Советском Союзе). Суперол был синтезирован Руденко в 1941 г. Полиизобутилены, применяемые в качестве присадки, имеют мол. вес от 15000 до 25000. Молекулы полимера такого молекулярного веса имеют лучшую растворимость в маслах и большую термическую стабильность, чем более высокомолекулярные образцы. Полимеризацию изобутилена ведут при очень низких температурах (-105, -70°С) над различными катализаторами. При полимеризации над хлористым алюминием полимер получается наиболее разветвленного строения:



При полимеризации над катализатором Циглера (смесь  $Al(C_2H_5)_3TiCl_4$ ) данным Топчиева и Кренцеля, получается полимер строения:



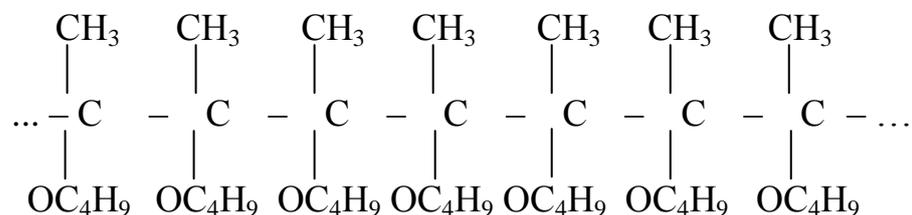
Кулиевым [35] предложен сополимер изобутилена со стиролом (ИНХП-20). Его синтез осуществляется при температуре от 50 до 70°C над катализатором Циглера. Примерное строение сополимера следующее:



Немков и Денис недавно разработали синтез полибутиленов из бутанбутиленовой фракции с молекулярным весом 3000 - 4000.

Этот полимер оказался вполне пригодным в качестве присадки для специальных масел. Помимо полиизобутиленов в качестве вязкостных присадок предложены и используются.

1. Полимеры винил-н-бутилового эфира, предложенные Шостаковским (виниполы). Их молекулярный вес 9000-12000.



2. Полимеры эфиров метакриловой кислоты  $[CH_2=C(CH_3) - COOR]$ . Существует много разновидностей полимеров этого типа в зависимости от длины углеводородной цепи спиртовой части и молекулы мономера (R). Эти присадки выпускаются за рубежом под названиями: акрилоиды, полиакрилаты, вископлексы и др.

### 3. Полиалкилстиролы и другие полимеры.

Механизм действия вязкостных присадок ещё недостаточно выяснен. Некоторые ученые считают, что нитевидные, волокнистые молекулы полимеров в растворенном состоянии в масле при тепловом движении образуют клубки и тем самым увеличивают вязкость масла.

Недостаток многих полимерных присадок их незначительная термическая и механическая стабильность.

### **Противоизносные присадки**

В условиях граничной смазки, когда смазываемые детали испытывают огромные давления, что повышает опасность быстрого износа и так называемых задиров, необходимо к маслам добавлять специальные присадки, повышающие их смазывающую способность. Это особенно важно для трансмиссионных и им подобных масел, предназначенных для смазки различных зубчатых, гипоидных и червячных передач, где развиваются давления до 30 000 кг/см<sup>2</sup>. Присадки, способствующие созданию прочного пограничного слоя, получили название противоизносных и противозадирных. В качестве подобного рода присадки предложено очень много различных поверхностно-активных веществ. Как правило, эти присадки представляют собой кислородсодержащие вещества: кислоты эфиры, а также сложные органические вещества, содержащие серу, хлор и фосфор. Механизм действия таких присадок по созданию прочного пограничного слоя может быть различен. Кислоты, эфиры и другие полярные кислородсодержащие вещества за счет сил адсорбции в определенном порядке ориентируются в поле металла.

Возможно и химическое взаимодействие молекул присадок с металлами, ведущее к образованию солей типа мыл: которые также создают прочный смазывающий слой. Фосфор, сера, хлор, входящие в состав присадок, также вступают в химическое взаимодействие с металлом и образуют неорганические пленки, имеющие характер эвтектических сплавов. Так как

эти сплавы имеют значительное более низкую температуру плавления, чем сам металл, то в условиях граничной смазки при высоких температурах эти сплавы начинают течь и тем самым как бы полируют металлическую поверхность.

Из кислородсодержащих соединений в качестве противоизносных присадок нашли распространение высшие (жирные кислоты: олеиновая, стеариновая и другие: естественные жиры и масла, высокомолекулярные кетоны с арил-алкильными радикалами. В СНГ в последнее время стали применяться специальные присадки получаемые путем синтеза.

Хорошей специальной антизадирной присадкой оказался диалкил тиофосфат цинка, обладающий как упоминалось выше, анти окислительными свойствами. Помимо указанных веществ в качестве противоизносных присадок предлагались осеренные масла, сульфокислоты и их соли, хлорированные кислоты и их эфиры (трихлостеариновая кислота, метил дихлористеарат), различные дисульфиды, трикрезилфосфат и многие другие органические препараты.

### **Моющие присадки**

Масла для двигателей внутреннего сгорания эксплуатируются в условиях, способствующих их глубокому окислению и термическому разложению, что в конечном итоге приводит к отложениям различного рода осадков, нагаров и образованию лаковых пленок на деталях двигателей.

Многие поверхностно-активные вещества оказались хорошими присадками, снижающими отложения нагаров и лакообразование на поверхности поршней. Такие присадки получили название моющих, антинагарных, диспергирующих.

Следует отметить, что ни один из этих терминов не отражает правильно действия присадок этого типа. Ни предотвратить накопление углистых частиц в масле, ни смыть с металлических поверхностей или размельчить (диспергировать) их - присадки не могут. Однако, поскольку внешний эффект их действия заключается в том, что поршни двигателей после

эксплуатации на масле с моющей присадкой остаются чистыми и поршневые кольца вследствие этого не пригорают, в то время как эксплуатация двигателя на том же масле, но без присадки, приводит к загрязнению поршней, образованию лаковых пленок и пригоранию колец название «моющие» укоренилось за этими присадками. О механизме действия моющих присадок имеются различные представления. Одной из главных их - функций является «диспергирующая» способность, заключающаяся в том, что они сохраняют образующиеся в масле углеродистые частички в мелкодисперсном состоянии. Видимо укрупнению частичек нагара препятствует адсорбция молекул присадки на их поверхности. Таким образом, система масло - частички нагар-представляют собой стабильную суспензию. По мнению Семенидо, глубже всего процессы окисления и нагарообразования протекают в канавках для поршневых колец. Именно здесь образуются высокоуглеродистые соединения, которые отлагаются в канавках в виде пленок. Поршневые кольца истирают эти пленки, моющие присадки способствуют при этом сверхтонкому измельчению нагара, а циркулирующее масло затем смывает измельченные частички.

Как видно, и назначение и механизм действия моющих присадок близки к вышеописанным диспергентам - стабилизатором для топлив.

Вещества, применяемые в качестве моющих присадок, представляют собой соли органических кислот, феноляты металлов, различные тиофосфорные соединения и некоторые другие поверхностно-активные соединения.

Следует отметить, что моющие присадки чаще всего обладают способностью улучшать и другие качественные показатели масел (антикоррозионные, антиизносные и т.п.). И наоборот, большинство многофункциональных присадок (см. ниже) обладают моющими свойствами.

### **Антипенные присадки**

Стабильные масляные пены могут образоваться как в авиационных двигателях при работе на больших высотах, так и в автомобильных

двигателях при очень больших скоростях. Сильное вспенивание масла по ряду технических причин недопустимо. Для борьбы с этим нежелательным явлением применяются антипенные присадки, которые могут не только предупреждать образование пены, но и разрушать эту воздушно-масляную коллоидную систему. Механизм действия антипенных присадок заключается в снижении прочности поверхностных присадок. Лучшими присадками этого типа являются кремнийорганические соединения силиконы или полисилоксаны. Добавляют их к маслам в очень незначительных количествах (порядок 0,1 %).

### **Многофункциональные присадки**

Из вышеуказанного следует, что для придания нефтяным маслам высоких эксплуатационных свойств к ним надо добавлять значительное количество разработанных присадок. Это неудобно, дорого, а кроме того, в ряде случаев действие одних присадок парализуется присутствием других. Поэтому наибольший интерес представляют комплексные или многофункциональные присадки, способные одновременно улучшать различные свойства масел.

Многофункциональные присадки могут представлять собой либо смеси присадок различного действия, либо специфические сложные органические соединения. В этом последнем случае наиболее эффективными оказались типичные поверхностно-активные вещества, как правило содержащие металл, серу, фосфор и другие полярные функциональные группы.

В табл. 3. приводятся строения и свойства некоторых наиболее типичных многофункциональных присадок. Информация о всех видах присадок, их свойствах и применении более полно освещено в [34-40].

Итак, на основании обзора и анализа отечественной и зарубежной литературы можно сделать следующие выводы: На современном этапе важнейшей задачей является повышение требований к техническим маслам и тенденция дальнейшего ужесточения этих показателей, что позволит получать высококачественные нефтяные масла за счет использования нефтей

определенной природы и оптимальной технологии производства. В связи со значительными различиями качества сырья (нефть, газоконденсат, их смесь), поступающие на нефтеперерабатывающий заводы, решения таких задач требует выполнения возможностей для гибкого управления технологическим процессом с целью получения высококачественных нефтяных масел.

В данной работе рассматривается возможность получения базовых нефтяных масел из новой нефти Узбекистана, вопрос очистки его растворителями, в частности, фенолом и охарактеризована технологическая схема современной очистки.

## ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### II.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были:

1. Растворители из элюотропных рядов (табл.1.).

2. Новое нефтегазоконденсатное сырье, в частности нефть Андижанского месторождения, которое открыто в 1980г. с тех пор эксплуатируется.

3. Фенол (для очистки масляных дистиллятов [45]).

$C_6H_5OH$  - (гидроксibenзол, карболовая кислота), М-масса 94,12; бесцветное кристаллическое вещества, с характерным запахом,  $\alpha = 1,5426^{41}$ ,  $t_{\text{плавл.}} = 40,9$ ,  $t_{\text{кип}} = 181,75$ ,  $120,2^{100}$ ;  $90^{25}$ ;  $73,5^{10}$ ;  $996$  (адеотроп с  $H_2O$ ;  $9,2$  фенола),  $t_{\text{исп.}} = 75,0$  (76);  $t_{\text{пр.}} = 419,0$ ;  $P_{\text{пр.}} = 614$ ;  $\Delta H_{\text{пл.}} = 11,29$ ;  $E = 9,78^{60}$ ;  $M = 1,45$ ;  $\eta = 127^{18,3}$ ;  $\tau = 40,9^{20}$ .

Растворим в воде  $6,7^{16}$ ;  $\infty$ ; хорошо растворим в этаноле, эфире, ацетоне, хлороформе,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ , глицерине.

4. Моноадсорбенты: уголь СКГ - для очистки циклогексана до требуемых норм (до 99,99% - ной степени чистоты), силикагель КСК - для адсорбции ароматических углеводородов: цеолит СаА синтетический сорбент — для адсорбции н-парафиновых углеводородов масел.

Все адсорбенты использовались фракции 0,25-0,5мм, в случае укрупненных опытов фр. 0,25-1,0мм. Цеолит прокаливался при температуре  $450^\circ C$ , уголь БАУ - при  $180^\circ C$ . Все адсорбенты подвергались дегидратированию в течение 6 часов.

Таблица 1

**Элюотропные ряды растворителей (в каждом столбце растворители  
расположены сверху вниз по понижению элюотропной  
способности)**

Траппе	Игл.Скотт	Блум	Хишлер, Миртис	Ферби
1	2	3	4	5
Вода	-	-	-	-
-	Метилцеллозоль	-	-	-
-	Морфолин	-	Морфолин	-
-	-	-	Хинолин	-
Метанол	-	-	Метанол	Метанол
Этанол	Этанол	-	-	Этанол
н-Пропанол	-	-	-	-
-	Фурфурол	-	-	-
-	-	-	Триэтиламин	-
-	-	-	Пиридин	-
Ацетон	-	-	-	-
-	-	Метилацетат	-	-
Этилацетат	Этилацетат	Этилацетат	Этилацетат	-
-	-	-	Ацетон	-
-	-	Пропилацетат	-	-
-	-	Бутилацетат	-	-
-	Амилацетат	Амилацетат	-	-
Диэтил.эфир	Диэтил.эфир	-	Диэтил.эфир	Диэтил.эфир
-	Изопропил. эфир	-	-	-
-	Изобутилацетат	-	-	-
-	Диоксан	-	Диоксан	-
-	Диэтилцелло- зольв	-	-	-
-	Диизопропил- кетон	-	-	-
-	Циклогекса- нол	-	-	-
-	Дизопропил- сульфид	-	-	-
-	Дихлорэтил- эфир	-	-	-
-	Бензилцелло- зольв	-	-	-
-	Анизол	-	-	-
-	-	-	-	Вода
-	-	-	Нитропан	-
-	-	-	Метилнаф- талин	-

-	-	Дихлоэтан	Дихлоэтан	-
Хлороформ	-	-	-	-
Метилен-хлорид	-	Метилен-хлорид	-	-
-	-	1,1,2,Трихлорэтан	-	-
Бензол	-	Бензол	-	Бензол
Толуол	-	Толуол	Толуол	-
-	-	Дихлорэтан несимметрич.	-	-
-	-	Тетрахлорэтан симметричный цис-1,2-Дихлорэтилен	Тетрахлорэтан симметричный	-
-	-	-	Бензол	-
-	-	-	Метилен хлористый	-
-	-	Хлороформ	Хлороформ	-
-	-	Транс-1,2 Дихлорэтилен	-	-
Трихлорэтилен	-	Трихлорэтилен	Трихлорэтилен	-
-	-	Пентахлорэтан	-	-
Черыреххлористый углерод	-	Черыреххлористый углерод	-	-
-	-	Тетрахлорэтилен	-	-
Циклогексан	-	-	Циклогексан	-
Петролейный эфир (т.кип.30-33°)	Пентан	Насыщенные углеводороды	н-Пентан	
-	-	-	-	Четыреххлорист. углерод
-	-	-	-	Циклогексан

## II.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Были использованы классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, молекулярную массу, функциональный состав нефтей и их фракций, изучить процессы, протекающие в исходном топливе и добавляемых присадках (растительных маслах и их эфирах), находить химические составы,

структуру, химическую природу и их стабильность [41-44].

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ ПО МЕТОДУ ДИНА И СТАРКА**

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями и применяется во многих странах.

##### ***Приборы, лабораторная посуда, реактивы, материалы***

*Колбонагреватель или электроплитка;*

*Приемник-ловушка;*

*Обратный холодильник;*

*Колба круглодонная вместимостью 0,5 л;*

*Мерный цилиндр на 1 л;*

*Бензин марки БР — 1;*

*Кипелки (кусочек пемзы, фарфора, стеклянных капиллярных трубок).*

***Подготовка к анализу.*** По этому методу в качестве растворителя используют бензин - растворитель для резиновой промышленности марки БР -1, выкипающей при 80-120°C и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Пробу тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие продукты предварительно нагревают до 40-50°C. Из перемешанной пробы берут навеску 100 г в чистую сухую. Предварительно взвешенную стеклянную колбу 1 (рис. 1), затем в колбу 1 приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора.

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке приемника - ловушки 2, а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приемник-ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

**Проведение анализа.** Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунд. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если

на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20-30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

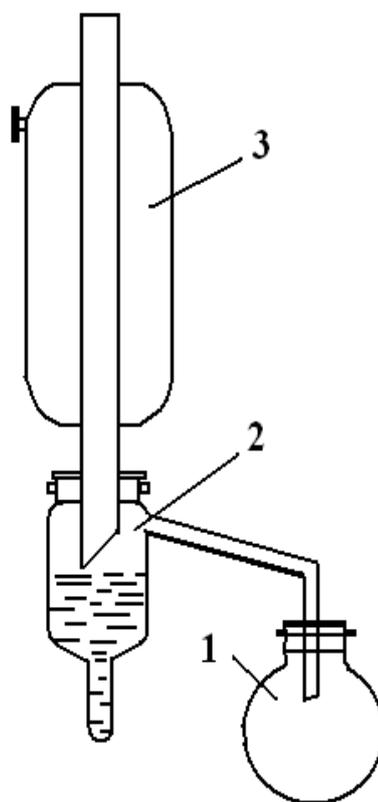
Массовую долю воды  $X$ , %, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{100 * V}{G}$$

где  $V$  - объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке мл;  $G$  - навеска нефти или нефтепродукта, взятая для испытания, г.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами.

Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки (рис.1).



**Рис. 1. Прибор Дина и Старка:**  
**1 - колба; 2 - приемник-ловушка; 3 - холодильник.**

### ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатели преломления смесей веществ (фракций) определялись на рефрактометре ИРФ-23 при температуре 293 К с точностью до +1,10 при длине волны натрия по формуле:

$$\eta_D^{20} = \frac{\sin \lambda}{\sin \beta}$$

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОПЛИВА ПИКНОМЕТРОМ

Плотность топлива пикнометром определяют только при нормальной температуре 20° С.

При определении применяется следующая аппаратура:

- а) пикнометры с меткой и с капиллярным отверстием в пробке по ГОСТ 7465-55 емкостью 5, 10 и 25 мл;
- б) термостат (или водяная баня), дающий возможность поддерживать по-

стоянную температуру  $+20^{\circ}\text{C}$  с точностью до  $0,1^{\circ}\text{C}$ ; в качестве водяной бани можно пользоваться химическим стаканом вместимостью не менее 1 л (с мешалкой);

в) термометр ртутный стеклянный по ГОСТ 2045-43 с интервалом температур от  $0^{\circ}$  до  $+30^{\circ}\text{C}$  и ценой деления шкалы в  $0,1^{\circ}\text{C}$ ;

г) пипетка с оттянутым капилляром.

Для промывки и тарировки пикнометров применяют следующие реактивы:

а) ромовую смесь;

б) спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962-51;

в) воду дистиллированную по ГОСТ 6709—53.

Перед определением плотности топлива по возможности обезвоживают и освобождают от механических примесей. Нефтепродукты, находящиеся при температуре  $15-25^{\circ}\text{C}$  в твердом состоянии, измельчают на мелкие кусочки.

Для определения плотности топлива пикнометром предварительно устанавливают его «водное число», т. е. массу воды в объеме пикнометра при  $+20^{\circ}\text{C}$ .

Перед определением водного числа пикнометр тщательно промывают хромовой смесью, спиртом, дистиллированной водой, сушат и взвешивают с точностью до  $0,0002\text{ г}$ . После этого пикнометр наполняют при помощи пипетки дистиллированной свежeproкипяченной и охлажденной до  $18-20^{\circ}\text{C}$  водой (пикнометр с меткой - немного выше метки, а с капиллярным отверстием в пробке - доверху) и помещают его в термостат или баню с температурой  $20^{\circ}\text{C}$ , удерживая пикнометр на пробковом поплавке.

Пикнометр выдерживают при  $20^{\circ}\text{C}$  в течение  $30\text{ мин}$ . Когда уровень воды в шейке пикнометра с меткой перестанет изменяться избыток воды отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой и вытирают шейку пикнометра внутри. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска.

В капиллярных пикнометрах вода выступает из капилляра и избыток ее снимают фильтровальной бумагой.

Пикнометр с установленным при 20°C уровнем воды тщательно вытирают снаружи (лучше всего льняной тряпочкой, которая не дает хлопьев) и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число пикнометра ( $m$ ) вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1 \dots\dots$$

где,  $m_2$  - масса пикнометра с водой в г, определяемая путем взвешивания;

$m_1$  - масса пустого пикнометра в г, определяемая путем взвешивания.

Проверку установленного водного числа пикнометра производят не реже одного раза после 20 определений плотности нефтепродуктов.

#### **ТЕМПЕРАТУРА ЗАСТЫВАНИЯ.**

Температура, при которой продукты, полученные из топлива в стандартных условиях теряют подвижность, называется температурой застывания. Продукты, из-за многокомпонентности состава, не имеют столь четкой точки температуры застывания, как для температуры кристаллизации индивидуальных веществ. Температура застывания изменяется в довольно широких пределах: от -62 до +35 °С.

На температуру застывания топлива и ее продуктов существенное значение оказывает содержание парафинов, способных при соответствующих температурах к структурированию и образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С увеличением молекулярной массы углеводородов (особенно н-алканов) их ассоциирующая способность возрастает, и соответственно с утяжелением фракций (бензиновая → дизельная → масляная → достаточная) повышается его температура застывания. С позиций физико-химической механики дисперсных систем температура застывания продукта определяется как переход из свободнодисперсного в связанно дисперсное (твердое) состояние. На

формирование и устойчивость надмолекулярных структур в фракциях топлив при низких температурах можно влиять веществами, называемыми депрессорами. К природным депрессорам относятся смолисто-асфальтеновые вещества.

В химмотологии температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы (твердые углеводороды), называют температурой начала кристаллизации. Температура помутнения - это температура, при которой топливо в условиях испытания начинает мутнеть. Температуру помутнения определяют визуально или оптическим методом. Следует иметь в виду, что если топливо содержит воду, то при охлаждении оно мутнеет из-за выпадения кристаллов льда.

Показатели низкотемпературных свойств товарных топлив нормируют. Так, температура застывания топлива марки 3 (зимнее) для быстроходных дизелей должна быть не выше - (35-45)°С, а температура помутнения -(25-35)°С. Самые жесткие ограничения имеют топлива для реактивных двигателей - их температура начала кристаллизации не должна превышать -55 °С.

Температуру застывания рекомендуется определять только после термообработки для исключения "тепловой предыстории" пробы и выявления зависимости ее от химического состава. При определении температуры застывания предварительную термообработку продукта проводят при 50 °С. Эта температура соответствует в среднем температуре плавления твердых углеводородов (парафина), выделенных из различных исходных топлив. Таким образом, проводя термообработку, мы приводим исходные пробы топливных дисперсных систем в одинаково стабильное состояние.

Определение проводят согласно ГОСТ 20287-74. Сущность метода заключается в предварительной термообработке пробы анализируемого топлива с последующим охлаждением до температуры, при которой проба теряет подвижность.

Обезвоженную пробу топлива или ее фракции наливают в сухую чистую

стеклянную пробирку высотой  $160 \pm 10$  мм и внутренним диаметром  $20 \pm 1$  мм до кольцевой метки (на расстоянии 30 мм от дна пробирки) так, чтобы она не растекалась по стенкам пробирки. Затем в пробирку с помощью пригнутой корковой пробки вставляют соответствующий термометр (но предполагаемой температуре застывания). При этом термометр должен проходить по оси (середине) пробирки, а его резервуар - находиться на расстоянии 8-10 мм от дна пробирки. Неподвижность термометру придает вторая корковая пробка, надетая примерно на середину нижней части термометра.

Пробирку с анализируемой пробой и термометром помещают в водяную баню и термостатируют при  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ , пока проба не примет эту температуру. Затем пробирку вынимают из бани, вытирают насухо и вставляют с помощью корковой пробки в пробирку-муфту, высотой  $130 \pm 10$  мм и внутренним диаметром  $40 \pm 2$  мм. Если температура застывания анализируемой фракции ниже  $0^\circ\text{C}$ , то в пробирку-муфту предварительно наливают 0,5-1,0 мл серной кислоты, линолеума или другого осушителя. Осушитель в пробирке-муфте необходим для поглощения влаги воздуха и предупреждения появления на стенках росы при охлаждении. Собранный прибор закрепляют в штативе в вертикальном положении. Когда анализируемая проба охладится до  $35 \pm 5^\circ\text{C}$ , прибор опускают в охлаждающую смесь. В качестве охлаждающей смеси применяют этанол с твердым диоксидом углерода или другие реагенты, обеспечивающие необходимую температуру. Температура охлаждающей смеси должна быть на  $5^\circ\text{C}$  ниже предполагаемой температуры застывания пробы. Температуру охлаждающе смеси поддерживают с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Когда анализируемая проба примет предполагаемую температуру застывания, прибор наклоняют под углом  $45^\circ$  и выдерживают в таком положении, не вынимая охлаждающей смеси, в течение 1 мин. Затем прибор вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают смещением мениска анализируемой пробы. Если мениск сместится, то пробирку с пробой отсоединяют от пробирки-муфты снова нагревают на

водяной бане до  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ . Новое определение проводят при температуре на  $4^\circ\text{C}$  ниже предыдущей. Исследование продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск жидкости не перестанет смещаться. Затем пробирку с продуктом отсоединяют от пробирки-муфты и снова нагревают на водяной бане  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ . Новое определение проводят при температуре  $4^\circ\text{C}$  выше предыдущей. Анализ продолжают до тех пор, при некоторой температуре мениск пробы перестанет смещаться.

Установив границу температуры застывания анализируемой пробы с точностью до  $4^\circ\text{C}$ , определение повторяют, снижая или повышая температуру испытания на исследование продолжают до тех пор, пока мениск не перестанет смещаться. Зафиксированная при этом температура и есть температура застывания анализируемой пробы. При повторном (проверочном) испытании при температуре на  $2^\circ\text{C}$  выше установленной температуры застывания мениск нефти (нефтепродукта) должен смещаться.

Для определения температуры застывания топлива или ее продуктов проводят два параллельных испытания. Второе испытание проводят при температуре на  $2^\circ\text{C}$  выше установленной в первом испытании. Среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний принимают за температуру застывания анализируемого топлива или ее продукта. Расхождения между результатами не должны превышать  $2^\circ\text{C}$ .

#### **МЕТОД ИСПЫТАНИЯ НА МЕДНОЙ ПЛАСТИНКЕ**

Настоящий стандарт распространяется на метод определения воздействия на медную пластинку содержащихся в топливе для двигателей активных сернистых соединений или свободной серы, заключающийся в фиксации изменения цвета медной пластинки, погруженной в исследуемое топливо.

Применение метода предусматривается в стандартах и ведомственных технических условиях на топливо для двигателей

##### ***ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ***

1. Пластинки из электролитной меди обрабатывают шлифовальной

шкуркой с зернистостью абразивного материала № 180 до чистоты поверхности V8; новые пластинки предварительно обрабатывают шлифовальной шкуркой с зернистостью абразивного материала №150.

После шлифовки пластинки промывают в фарфоровой чашке спиртом и эфиром и просушивают на фильтровальной бумаге.

Не допускается касание руками больших поверхностей пластинок.

#### ***ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ***

2. Испытуемое топливо наливают в пробирку до высоты около 60 мм и опускают в него щипцами свежее очищенную пластинку.

Предварительная фильтрация топлива через бумажный фильтр не допускается.

3. Пробирку с пластинкой, предварительно закрыв корковой пробкой, помещают в водяную баню, где выдерживают при температуре  $50\pm 2^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч.

Уровень воды в бане должен быть выше уровня топлива в пробирке.

4. По истечении срока испытания пластинку извлекают из пробирки и промывают в фарфоровой чашке подогретым ацетоном или спирто-бензольной смесью.

5. Для каждого образца топлива проводится два испытания.

#### ***УСТАНОВЛЕНИЕ ПОКАЗАНИЙ***

6. Топливо считается не выдержавшим испытание в том случае, если хотя бы при одном испытании пластинка покрылась черными, темно-коричневыми или серо-стальными налетами и пятнами.

При всех других изменениях или отсутствии изменений цвета пластинки продукт считается выдержавшим испытание.

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ**

#### ***Приборы***

*Вискозиметр* стеклянный типа ВПЖТ, ВНЖТ или ВПЖ, ВНЖ

*Термостат*

*Резиновая трубка*

## *Водоструйный насос или резиновая груша*

### *Секундомер*

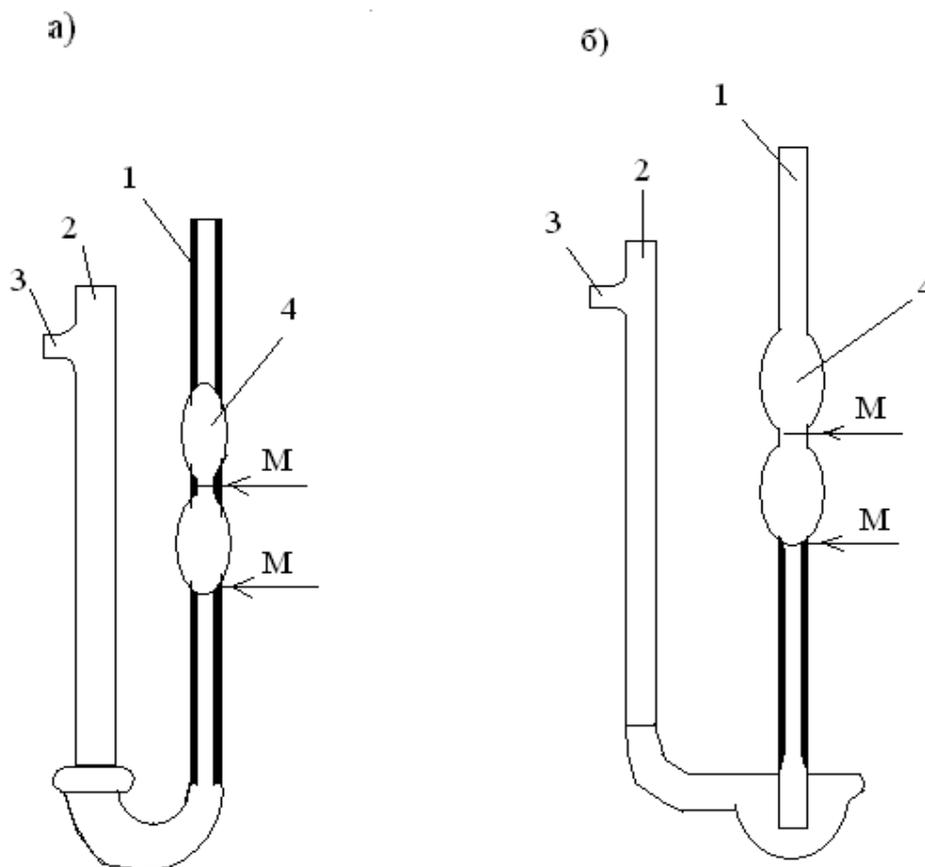
Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах (рис.2). Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с. При этом используют вискозиметры типов ВПЖТ-1, ВПЖТ-2, ВНЖТ (ГОСТ 10028-81). Допускается использование вискозиметров типов ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-распространены вискозиметры Пинкевича типа ВПЖТ-4 и ВПЖТ-24, ВНЖ (ГОСТ 10028-81).

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого на отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтью (нефтепродуктом) и засасывают нефть (нефтепродукт) с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом до метки  $M_2$ , следя за тем, чтобы в нефти (нефтепродукте) не образовалось пузырьков воздуха. Вынимают вискозиметр из сосуда и быстро возвращают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на его конец резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 4 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 1, примерно до  $V_3$  высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефти (нефтепродукта) от метки  $M_1$  до  $M_2$  (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2%, кинематическую вязкость  $\nu$ , мм /с, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C\tau,$$

где,  $C$  - постоянная вискозиметра, мм /с ;  $\tau$  - среднее время истечения

нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.



**РИС. 2. ВИСКОЗИМЕТРЫ ПИНКЕВИЧА**

*а—тип ВПЖТ-4; б —тип ВПЖТ-2; 1,2 - колено; 3 - отводная трубка; 4 - расширение капиллярной трубки.*

Допускаемые расхождения последних определений кинетической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений:

Температура измерения, С: 60-30; 30-15; 15-150

Допускаемое расхождение, %: +2,5; +1,5; +1,2.

#### **АТМОСФЕРНАЯ И ВАКУУМНАЯ РАЗГОНКА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ**

Фракционный состав отработанных нефтяных масел определяют путем перегонки и ректификации.

Перегонка (дистилляция) - это физический метод разделения, основанный на испарении жидкости и конденсации паров, обогащенных легколетучим компонентом. Термин «дистилляция» означает «разделение по каплям» или

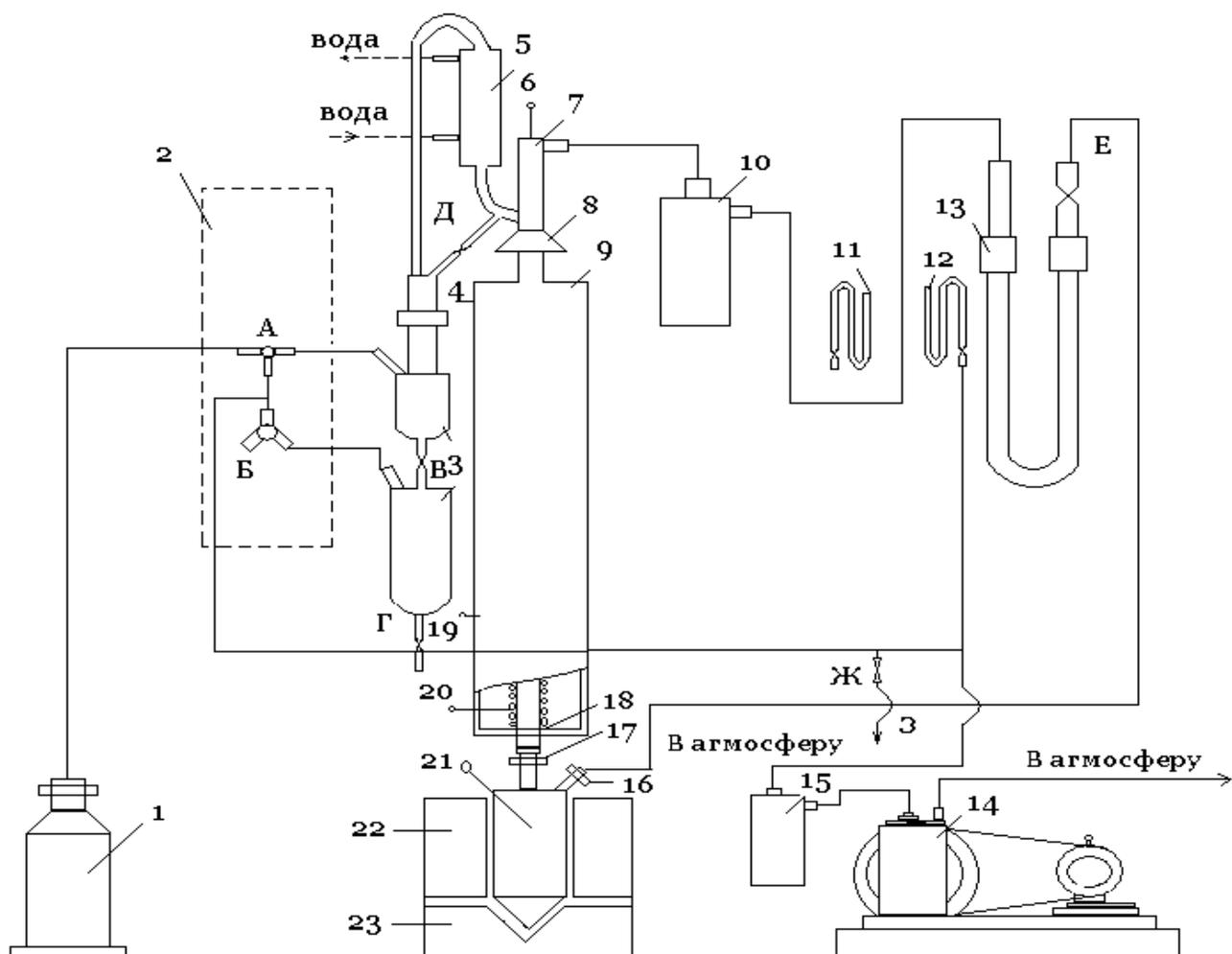
«стекание по каплям».

Ректификация - физический метод разделения, основанный на многократном противоточном контакте жидкой и паровой фаз. При этом паровая фаза обогащается низкокипящим компонентом, а жидкая - высококипящим. Ректификация, как и перегонка, может осуществляться периодически и непрерывно. Ею можно разделять смесь компонентов, различающихся по температуре кипения всего на  $0,5^{\circ}\text{C}$ .

Атмосферная и вакуумная разгонка нефти осуществлялась на лабораторной установке и аппарате АРН – 2 по ГОСТу.

Определение фракционного состава в аппарате АРН-2 (ГОСТ 11011 - 85) Сущность метода заключается в периодической ректификации при атмосферном давлении и под вакуумом. Метод позволяет определять фракционный состав отработанного масла по истинным температурам кипения (ИТК), устанавливать потенциальное содержание отдельных фракций и получать фракции масла для исследования их состава и свойств.

Основным узлом аппарата АРН-2 для ректификации отработанного масла (рис.3) является стальная насадочная ректификационная колонна диаметром 50 и высотой 1016 мм. В качестве насадки используют спирали из нихромовой проволоки. Погоноразделяющая способность колонны соответствует 20 теоретическим тарелкам. Аппарат АРН-2 имеет два перегонных куба на загрузку 1,9 и 3,0 л.



**Рис. 3. Аппарат АРН-2 для перегонки масла:**

1 — буферная емкость; 2 — манифольд; 3 — приемники; 4, 6, 19, 20, 21 — термопары; 5 — обратный холодильник; 7 — конденсатор; 8, 17 — накидные гайки; 9 — ректификационная колонна; 10, 15 — ловушки; 11-12 — ртутные вакуумметры; 13 — дифференциальный манометр; 14 — вакуум-насос; 16 — трубка; 18 — решетка; 22 — куб; 23 — печь; А — кран трехходовой; Б — полулунный кран; В, Г, Д, Ж, Е — двухходовые краны; З — кран-зажим

**Атмосферная перегонка.** Перед началом перегонки все краны аппарата АРН-2 смазывают вакуумной смазкой. Краны манифольда ставят в следующие положения (рис. 4): кран А — 1, 2; кран Б — 5, 7; кран В открывают, кран Г закрывают, кран Ж и кран-зажим З открывают. В холодильник 5 подают проточную воду, температура которой не должна быть выше 25 °С. В рубашки приемников З загружают лед.

При опущенной электропечи 23 отвинчивают куб 22 от ректификационной колонны 9. Затем нефть (нефтепродукт) с содержанием воды не более 0,5 % в количестве 1,9 или 3,0 л наливают в предварительно взвешенный куб и взвешивают. Куб соединяют с ректификационной колонной. Трубку 16 соединяют с дифференциальным манометром 13. В карман для термопары вставляют термопару 21. Для уменьшения потерь тепла место соединения куба с колонной и колонны с конденсатором закрывают стеклянной или асбестовой тканью.

Кран Д до начала перегонки закрыт. Аппарат включают в электросеть, автоматически поднимают электропечь. Включают потенциометр и нагрев дна печи и колонки. Нагрев стенки печи, используемый только при перегонке высокосмолистых нефтей, включают только в начальный момент перегонки для более равномерного нагрева продукта. Через 30—40 мин нагрев стенки печи выключают.

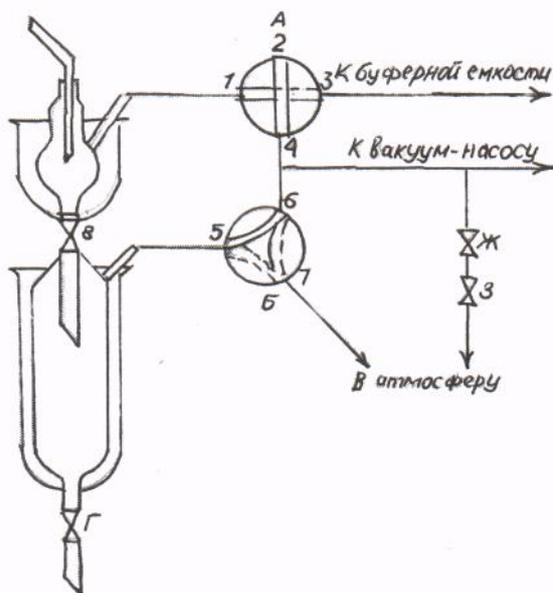
Нагрев масла регулируют так, чтобы ее разгонка началась через 1,5—2 ч. Кран Д закрыт до тех пор, пока не установится равновесие в колонне. Признаком равновесия является прекращение колебания давления, определяемого по дифференциальному манометру, и стабилизация температуры паров. После этого кран Д открывают и начинают отбор фракций.

Перегонку масла проводят со скоростью 3—4 мл/мин при загрузке 3 л и 2—2,5 мл/мин — при загрузке 1,9 л. Скорость перегонки регулируют краном, электрообогревом печи и колонки при постоянном перепаде давления в дифференциальном манометре. При нормальном режиме работы аппарата АРН-2 разность температуры паров в колонке и жидкости в кубе во время отбора бензиновых фракций должна быть выше 100 °С.

Отбор фракций при атмосферном давлении проводят до температуры 200 °С (в случае высокосернистых и высокосмолистых нефтей и природных битумов - до 180 °С). Фракции собирают в колбы и взвешивают с погрешностью не более 0,1 г.

При температуре паров 180-200 °С атмосферную перегонку прекращают:

выключают нагрев печи и колонны, опускают печь, выключают потенциометр. Прекращают подачу воды в холодильник. Аппарат отключают от электросети.



**Рис. 4. Манифольд аппарата АРН-2**

**Вакуумная перегонка.** Вакуумную перегонку можно начинать при температуре охлажденного куба не выше 180—200 °С. Фракции, выкипающие при температуре до 320 °С, отбирают при остаточном давлении 0,0013—0,0016 МПа (10—12 мм рт. ст.), а фракции, выкипающие выше 320 °С, — при остаточном давлении 0,00013—0,00026 МПа (1—2 мм рт. ст.), которое определяют по ртутному вакуумметру. Пересчет температур кипения в вакууме на температуры кипения при атмосферном давлении (0,1 МПа, 760 мм рт. ст.).

При отборе фракций, выкипающих до 320 °С, в холодильник подают воду, в рубашки приемников наливают холодную воду. Перед началом перегонки краны манифольда (рис. 4) ставят в следующие положения: кран А — 1, 3, 4; кран В — 5, 6; кран Г закрывают; кран В открывают; кран Ж и кран-зажим З полностью открывают. Аппарат включают в электросеть, поднимают печь. Включают потенциометр и нагрев дна печи и колонки. Включают вакуумный насос. Постепенным завинчиванием крана-зажима З, остаточное давление доводят до 0,0013 МПа (10 мм рт. ст.). Нагрев регулируют так, чтобы перегонка началась через 2,0—2,5 ч. Кран Д не открывают до тех пор, пока не установится

равновесие в колонне.

При нормальном режиме работы аппарата АРН-2 разность температур жидкости в кубе и паров в головке конденсатора должна быть для керосиновых фракций 80—100 °С, для дизельных и масляных фракций 40—80°С. Показания дифференциального манометра (в миллиметрах керосинового столба) при отборе керосино-газойлевых и масляных фракций не должны превышать 100 мм. Увеличение разности давления в дифференциальном манометре выше 100 мм свидетельствует о нарушении баланса нагрева куба и колонны. В этом случае необходимо не увеличивать нагрев куба или постепенно увеличить нагрев колонны.

После установления в колонне равновесия кран *Д* открывают и начинают отбирать фракции. Для смены фракций закрывают кран *В*, кран *Б* плавно ставят в положения 5, 7 для соединения нижней воронки приемника с атмосферой, затем открывают кран *Г* и фракцию сливают в предварительно взвешенную колбу. Кран *Г* закрывают, кран *А* переводят в положения 1, 2, 3 и кран *Б* ставят в положения 5, 6 для откачивания воздуха из нижней воронки. После того как остаточное давление в нижней воронке и остаточное давление в остальной системе сравняются, что фиксируется вакуумметрами 11, 12, кран *В* открывают, кран *А* ставят в положения 1, 3, 4 и перегонку продолжают.

При достижении температуры паров 320 °С выключают нагрев печи и колонны. Подачу воды в холодильник прекращают, в рубашки приемника наливают горячую воду. Через 5—7 мин включают нагрев печи и колонны и, постепенно закрывая кран *Ж*, доводят остаточное давление до 0,00013—0,00026 МПа (1—2 мм рт. ст.). Для подогрева парафиновых фракций, проходящих через краны *В* и *Г*, может быть использован электрокрючок или горячая вода. Смену фракций при остаточном давлении 0,00013—0,00026 МПа (1—2 мм рт. ст.) проводят так же, как и при отборе фракций при остаточном давлении 0,0013 МПа (10 мм рт. ст.).

После окончания перегонки выключают потенциометр, выключают

нагрев печи и колонны, опускают печь, кран *A* ставят в положения 1, 2, 3, кран *B* — в положения 6, 7; после этого выключают насос. Таким образом, вся система остается под вакуумом.

Колонну и куб охлаждают до комнатной температуры, затем кран *B* ставят в положения 5, 7 кран *A* — в положения 1, 3, 4, т. е. систему соединяют с атмосферой. После этого куб отсоединяют от колонны, взвешивают вместе с остатком; остаток выливают.

## **ГЛАВА III. ПОЛУЧЕНИЕ БАЗОВЫХ МАСЕЛ ИЗ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ**

Как отмечалось выше, открытие новых месторождений нефти и газа, определение их состава, улучшение их качества и нахождение путей их рационального использования является актуальным. Как известно, нефти различны по типу парафинистости, сернистости, кислотности и вязкости и т.д.

Отличительной чертой парафинистых нефтей является их редким текучесть.

Согласно технологической индексации по ГОСТ 38.01197-80 в зависимости от содержания парафина в нефтях делят на три вида:

1. Нефти малопарафиновые с массовой долей парафина не более 15%.
2. Нефти парафиновые с массовой долей парафина от 1,5 до 6 %.
3. Нефти высокопарафиновые с массовой долей парафина более 6 %.

Для разжижения нефтей существуют физические и химические способы улучшения текучести нефти: физическое - это повышение температуры потока нефтей путём полного или частичного обогрева трубопроводов; химические - это её депарафинизация.

Анализ патентной литературы показал, что химические способы улучшения текучести нефти являются наиболее перспективным и экономически выгодным. По этому способу можно улучшать текучесть нефти следующими методами: введением депрессаторов или удалением излишка парафиновых углеводородов. Недостатком первого метода является возможность дальнейшего присутствия депрессатора в нефтепродуктах, что можно отразится на их качестве. Кроме того, лучшие депрессаторы дороги и труднодоступны.

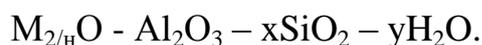
Удаление избытки парафиновых углеводородов возможно классическим путем, известным в литературе как карбамидная депарафинизация или путём адсорбционного облагораживания с использованием молекулярно-ситовых адсорбентов цеолита СаА, строго селективного к n-алканом из-за

совместимости их критического диаметра с входными. При сравнении методов удаления n-алканов из нефтепродуктов в виде карбамидов с помощью мочевины и адсорбционного с использованием качественного цеолита СаА. установлено что карбамидная депарафинизация длительна и недостаточно точна т.к. мочевина образует комплексы и другими углеводородов необходимо многократно проводить реакцию комплексообразования.

В пользу адсорбционного облагораживания говорит тот факт, что цеолит можно использовать многократно в процессах адсорбции и десорбции.

Цеолиты [46,47] являются кристаллическими водными алюмосиликатами, содержащими в качестве катионов элементы I и II группы периодической системы, в частности натрий, калий, магний, кальций, стронций и барий. Цеолиты, относятся к группе каркасных: алюмосиликатный каркас которых образуется при сочинении через общие вершины тетраэдров  $AlO_4SiO_4$ .

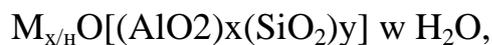
Состав цеолитов можно изобразить следующей эмпирической формулой:



где x обычно равен или больше 2, так как тетраэдры  $AlO_4$  соединяются только с тетраэдрами  $SiO_4$  n - валентность катиона. Какрасы цеолита содержат каналы и сообщающиеся между собой полости, в которых находятся катионы и молекулы воды. Катионы довольно подвижны и обычно могут те или иной степени обмениваться на другие катионы. В одних цеолите внутрикристаллическую, или цеолитную воду можно постепенно и обратим, удалить, а в других (как природных, так и синтетических цеолитах) катионный обмен или дегидратация сопровождается структурными изменениями каркас Ряд синтетических цеолитов содержит аммониевые или алкиаммониевые катионы, например  $NH_2^+$ ,  $CH_3NH_2^+$ ,  $(CH_3)NH_2^+$ ,  $(CH_3)_3NH_2^+$  и  $(CH_3)_4N^+$ . Иногда при симметрии цеолитов алюминий удастся заменить па галлий, а кремний и фосфор, при этом структурная формула минерала

соответственно изменяется.

В общем случае структурная формула цеолитов ближе вес соответствует элементной ячейке состава:



где M- катион с валентностью n: w число молекул воды, а отношение x/y в зависимости от структуры принимает значения от 1 до 5. Часть формулы в квадратных скобках изображает состав каркаса.

В настоящее время известно 34 природных и около 100 разновидности синтетических цеолитов, однако, практическое значение имеют пока только несколько типов.

Нефть месторождения Андижанское, которые эксплуатируется с 1990 года, относится Ферганско-Андижанским нефтеносным складом, вытянутого в порядке расположенных месторождений с юго - запада на северо-восток: Северных Сох, Северный Риштан (1950 г.) Ауваль (1954 г.). Западный Палванташ (1938 г.). Ходжаабд (1951 г.), Бостон, Хартум, Южный Аламышик (1944 г.); нефти из этих месторождений исследовались рядом авторов [48,49].

Образцы для использования взяты с Ферганского нефтеперерабатывающего завода. Исследования проводились в лабораторных условиях согласно Госстандартом [42-46]. Полная физико-химическая характеристика изучаемой нефти приведена в таблице 5. Из представленных данных видно, что она относится к малосернистым смолистым, высокопарафинистым нефтям. Плотность составляет 0,8557, кислотное число 0,045 мг КОН/г. т.е. нефть не относится к кислым нефтям (содержание кислородсодержащих веществ - нефтяных кислот незначительно); содержание хлористых солей 180 мг/л, содержание воды 0,5% масс; содержание силикагелевых смол 8,1% масс, асфальтеновых 3% масс.

С повышением температуры опыта нефть разжижается и становится более текучей (таблица 2).

Таблица 2

Характеристика	Температура, °С					
	10	20	30	40	50	60
Плотность г/см <sup>3</sup>	0,8	0,8	0,84	0,8	0,8	60
	667	557	57	417	347	277
Кинематическая вязкость, сст.	56	20	13,5	4,8	7,6	6,2
	95	81	2	9	1	3
Условная вязкость, ВУ	7,7	2,9	2,20	1,8	1,6	1,5
	2	8		5	3	0

Таблица 3

### Физико – химическая характеристика Андижанской нефти (при 20°С)

№	Наименование показателей	Значения
1	Плотность, $d_{4}^{20}$	0,8557
2	Вязкость кинематическая при 20°С, сст	20,31
3	Вязкость кинематическая при 50°С, сст	7,61
4	Кислотное число, мг КОН/г	0,45
5	Коксуемость, % масса	4,4
6	Содержание серы, % масса	0,32
7	Температура застывания с термообработкой, °С	43
8	Температура застывания без термообработки, °С	48
9	Давление насыщенных паров при 33°С, мм рт. ст.	170
10	Молекулярная масса	217
11	Содержание парафинов, % масса	6,4
12	Температура плавления парафина, °С	55,0
13	Фракционный состав температура начала кипения, °С	72
	до 100 °С выкипает, %	22
	до 120 °С выкипает, %	5,3
	до 150 °С выкипает, %	11,0
	до 180 °С выкипает, %	15,0
	до 200 °С выкипает, %	21,0
	до 240 °С выкипает, %	28,0
	до 260 °С выкипает, %	31,0
до 280 °С выкипает, %	35,0	
до 300 °С выкипает, %	39,0	
14	Содержание хлористых солей, мг/л	180
15	Содержание воды, % масса	0,5
16	Содержание силикагелевых смол, % масса	8,1
17	Содержание асфальтенов, % масса	3,0

После отгонки светлых фракций нефти в остатке остался мазут, который подвернут вакуумной перегонке и из него получена фракция нефтяных масел (базовое масло). Ниже проводятся результаты проделанной работы:

**Характеристика мазута:**

Выход обессоленного остатка, % масс 83,2

Содержание парафинов, % масс 4,3

Температура плавления, °С 58,2

Вязкость условия при 80°С, сСт 3,4

Вязкость кинематическая, мм<sup>2</sup>/с при 100°С 5,69

Вязкость кинематическая, мм<sup>2</sup>/с при 50°С 5,69

Коксуемость, % масс 0,51

Содержание серы, % масс 2,02

Температура застывания, °С +30

Плотность,  $d_4^{20}$  г/см<sup>3</sup> 0,86

Потенциальное содержание базовых масел (% масс)

UV - 95 20,0

UV - 90 22,0

UV - 85 22,7

Далее определен групповой углеводородной состав базового масла адсорбционно-криоскопическим методом [50]. Сущность метода заключается в депрессии температуры кристаллизации циклогексана раствора до и после хроматографирования через строго селективный сорбент. При этом определяется содержание двух групп углеводородов в одном образце: ароматических – при удалении крупнопористым силикагелем КСК и парафиновых углеводородов нормального строения цеолитом СаА. Для адсорбционно – криоскопического анализа, выполняемого в две стадии – 0,5 мл нефтепродукта растворяется в 25 мл циклогексана ( $t_1 - 6,40^\circ\text{C}$ ), определяется температура кристаллизации раствора ( $t_2$ ), который пропускается в стеклянной колонке через силикагель КСК. Затем определяется температура кристаллизации ( $t_1, t_2, t_3$ ), подсчитывается

количество ароматических углеводородов по формуле:

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} \cdot 100\%$$

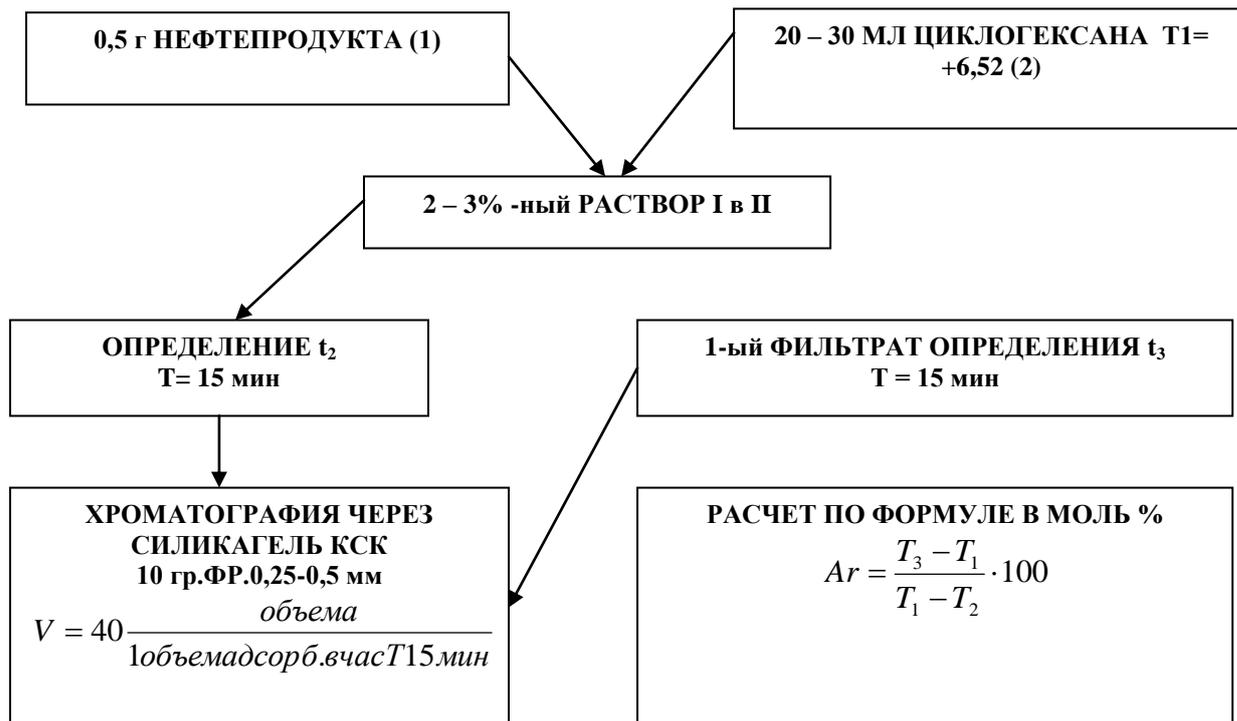
Затем фильтрат пропускали при тех же условиях через цеолит СаА и определяли температуру кристаллизации второго фильтра ( $t_4$ ) для определения количество нормальных парафинов. По формуле:

$$A = \frac{t_4 - t_3}{t_1 - t_2} \cdot 100\%$$

подсчитывается количество нормальных парафинов. По разности от 100% определяется сумма изо – парафиновых и нафтеновых углеводородов (групповой состав при этом выражается в %). Во всех случаях хроматографирования через стеклянную колонку для определения группового состав в жидкой фазе, до загрузки в колонку адсорбента, в нижнюю сужению часть помещается за слоем ваты слой (около 2 мм) крупнопористого оксида алюминия предварительно окрашенного любым красителем, растворенным в этаноле, но не растворимом в циклогексане (фиолетовый К). За индикатором следует прокладка из ваты, потом адсорбент.

После того, как весь раствор войдет в адсорбент заливается сверху колонки этанол в количестве 15 - 20 мл, затем серный эфир. Фильтрат собирают до подхода этанола и окрашенному индикатору в нижней части колонки. Скорость фильтрации 1 капля в секунд, что соответствует раствора на 1 объем адсорбента в час или скорости потока 1 мм/мин  $\text{см}^{-1}$  точность метода ( $\pm 0,02\%$ ). Анализ нефтепродуктов проводится в последовательности, указанной на схеме (рис.5.).

### А) определение ароматических углеводородов



### Б) определение Н- парафиновых углеводородов

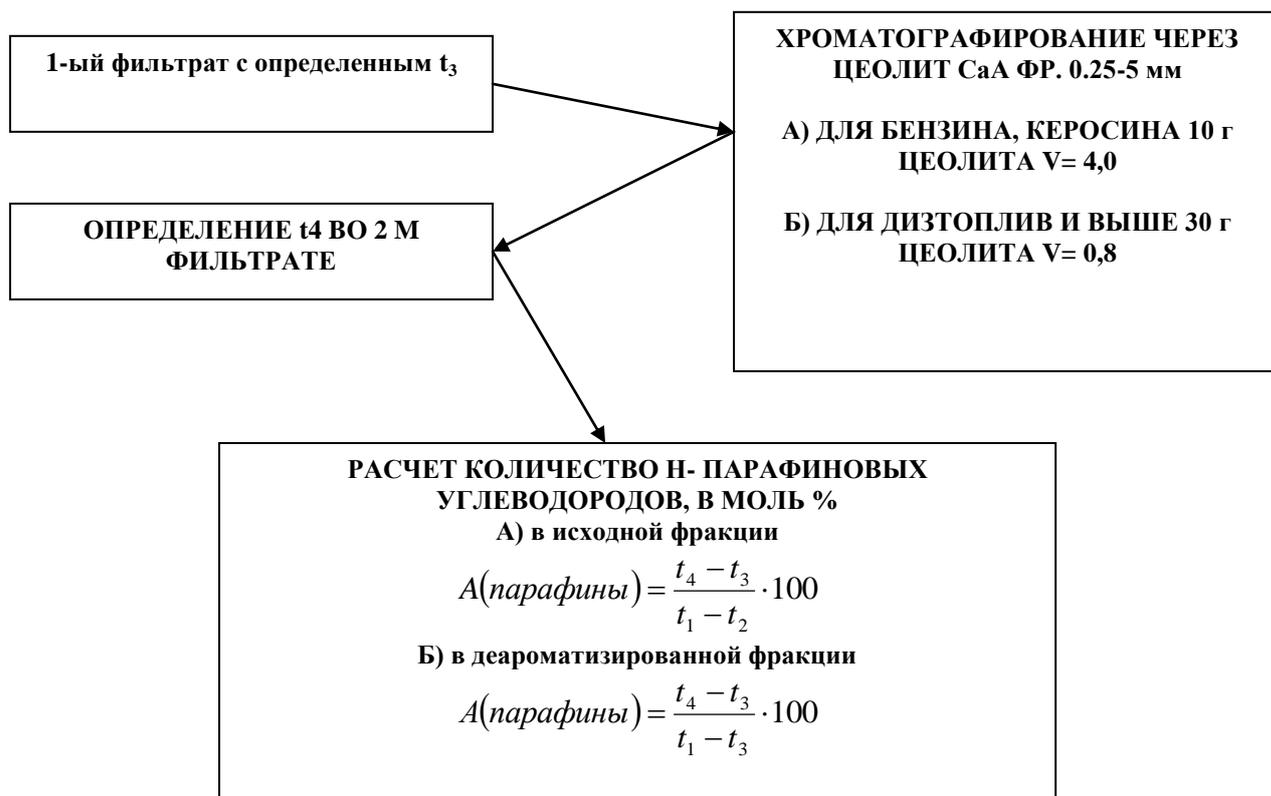
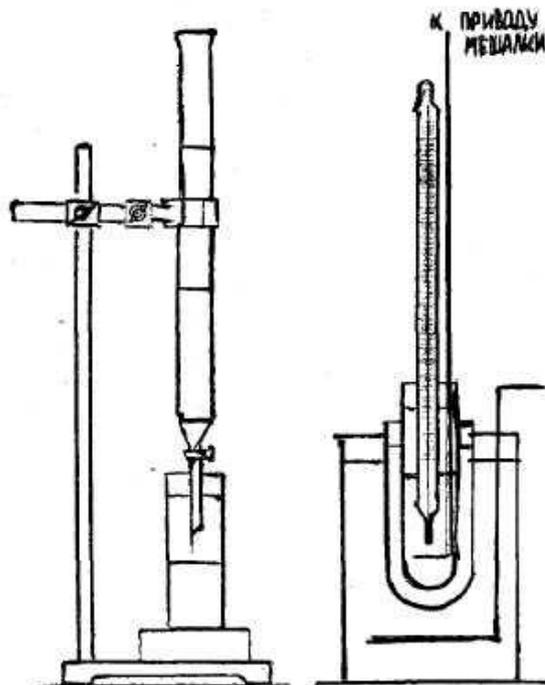


Рис.5. Схема адсорбционно – криоскопического метода определения группового состава нефтепродуктов (полумикрометод)



**Рис. 6. Аппаратура для криоскопических анализов**

Групповой химический состав масел определенный вышеуказанным способом следующий: парафино – нафтеновых углеводородов с показателем преломления 1,4900 – 42,63% масс; ароматических углеводородов.

I группа с $n_D^{20}$ 1,5300	17,53
II группа с $n_D^{20}$ 1,5500	17,53
III группа с $n_D^{20}$ 1,5900	32,40

## ГЛАВА IV. ОЧИСТКА НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ СЕЛЕКТИВНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

### IV. 1. Основные назначения процесса

Основное назначение процесса селективной очистки нефтяного сырья (вакуумной дистилятов и деасфальтированных гудронов) - удаление смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов с целью повышения ИВ масел, снижения коксуемости и содержания сернистых соединений, а также облегчения последующего процесса депарафинизации. В результате селективной очистки наряду с абсолютным уменьшением вязкости улучшаются вязкостно-температурные свойства масел, повышается их индекс вязкости, улучшается цвет, снижается плотность и показатель преломления.

Использование селективных растворителей в производстве масел основано на различной растворимости в них углеводородов нефтяного сырья. Однако растворяющиеся в растворителях полициклические углеводороды и смолы являются естественными антиокислителями и предотвращают окисление нафтеновых и малокольчатых ароматических углеводородов, поэтому небольшую часть удаляемых продуктов желательно в масле оставлять. При получении базовых масел с индексом вязкости 95-100 и более практически полностью удаляют из масла полициклические ароматические и нафеноароматические углеводороды.

При обработке масляного сырья селективным растворителем в зависимости от температуры смешения образуются одна или две фазы. Минимальную температуру, при которой сырье и растворитель образуют одну фазу, называют *критической температурой растворения (КТР)*. При температурах ниже критической смесь растворителя и сырья расслаивается на рафинадный и экстрактивный растворы. Критическая температура растворения зависит от фракционного и углеводородного состава и молекулярной массы сырья, т.е. от природы нефти, фракционного состава дистилятов и гудрона, глубины его деасфальтизации. Чем больше в

сырье ароматических углеводородов и чем ниже температура кипения фракции, тем ниже критическая температура ее растворения.

Поскольку ароматические углеводороды и смолы переходят в основном в экстрактивный раствор, а в рафинатном растворе концентрируются парафино-нафтеновые углеводороды, то экстракт имеет более КТР, чем исходное сырье. Для разделения экстракта растворителем требуется меньшая температура, чем для разделения исходного сырья. КТР рафината выше, чем исходного сырья.

Эффективность селективной очистки в промышленных условиях характеризуется *качеством и отбором рафината* с заданными свойствами от его потенциального содержания в сырье, четкостью или *селективностью* разделения высоко- и низко индексных углеводородов и соединений, *избирательностью*, т.е. концентрацией нежелательных компонентов в экстракте.

**Сырье** для эффективной селективной очистки дистиллятов должно обеспечивать четкость их фракционирования, узкие пределы выкипания, а для очистки деасфальтизированных гудронов нужна небольшая доля низкокипящих фракций и достаточно высокая степень деасфальтизации. При очистке фракций, выкипающих в широком диапазоне температур, растворимость ценных масляных компонентов с низкой температурой кипения приближается к растворимости низко индексных углеводородов с более высокой температурой кипения. В результате выход рафината уменьшается, часть ценных масляных углеводородов переходит в экстракт.

При снижении коксуемости деасфальтизата с 1,5 -1,6 до 1,1% кратность растворителя при одинаковой глубине очистки уменьшается на 20% и более. Для получения высоко индексных смазочных масел на установках селективной очистки используют деасфальтизаты с коксуемостью не более 1 - -1,1 %.

## IV.2. Температура очистки и кратность растворителя

В общем при повышении температуры экстрагирования увеличивается разность плотностей рафинадного и экстрактного растворов, что улучшает их сепарацию. Качество рафината при этом улучшается, однако выход снижается. Равномерное возрастание температуры от низа к верху экстрактора обеспечивает наиболее четкое разделение желательных и нежелательных углеводов, содержащихся в сырье.

При недостаточном разбавлении сырья потери высоко индексных компонентов с экстрактом незначительны. Однако в рафинат переходит много тяжелых ароматических углеводов и смол, понижается ИВ и ухудшается цвет рафината. При повышенных требованиях к качеству масла применяют более высокое соотношение растворитель сырье. Как правило, температуру и кратность разбавления сырья подбирают экспериментально.

**Автоматическое регулирование.** Работу экстракционных аппаратов автоматически регулируют чаще всего по значениям показателя преломления рафината. Зависимость показателя преломления дистиллятных и остаточных деасфальтированных рафинатов от содержания в них полициклических ароматических углеводов и смол (суммарно), как правило, близка к линейной. Наклон кривых зависит от природы нефти и фракционного состава рафинатов. Для автоматического регулирования работы экстрактора предварительно накапливают экспериментальные данные и строят графики зависимости показателя преломления рафината от расхода растворителя, воды и т.д.

Наиболее часто установки селективной очистки масел оснащают следующими анализаторами качества на потоках: сырья - плотномер, вискозиметр; рафинатного раствора - анализатор содержания растворителя; рафината - рефрактометр, колориметр (цветомер) анализатор содержания растворителя; экстракта - плотномер, вискозиметр, анализатор содержания растворителя; сточных вод-анализатор содержания растворителя.

**Растворители.** Наибольшее распространение получили фенол и

фурфурол. В настоящее время показана возможность эффективной очистки дистиллятов диметилформамидом, нитрометаном, N-метилпирролидоном.

Фурфурол особенно эффективен для очистки сырья, критическая температура растворения которого в феноле низка, т. е. для очистки дистиллятных фракций со значительным содержанием ароматических углеводородов. Фенол более эффективен при экстракции высокомолекулярных фракций. При очистке фурфуролом деасфальтизатов (и одинаковой кратности фенола и фурфурола) выход рафината выше, чем после очистки фенолом, но его качество (и готового масла) заметно хуже. Фурфурол также менее эффективен при очистке сырья из сернистых нефтей.

Основные преимущества фенола при очистке масел следующие: возможность резкого улучшения вязкостно-температурных свойств масел; высокая растворяющая способность в отношении серусодержащих органических соединений и смолистых продуктов; универсальность, позволяющая эффективно очищать как остаточное, так и дистиллятное сырье, в том числе из сернистых нефтей; возможность регулировать растворяющую способность растворителя добавлением к нему воды; более высокая стабильность при хранении и регенерации по сравнению с фурфуролом. Недостатки очистки фенолом: недостаточная селективность, что может приводить к потере ценных углеводородов масел и снижению выхода рафината; высокая растворяющая способность в отношении сульфидных соединений - естественных ингибиторов окисления; большая токсичность по сравнению с фурфуролом.

Основные преимущества фурфурола: большая избирательность, что позволяет снизить потери парафинонафтеновых и других ценных углеводородов с экстрактом и увеличить выход рафината; возможность поддержания высокого температурного градиента по высоте экстракционного аппарата благодаря повышенной КТР сырья, в том числе из ароматизированных нефтей; сохранение в маслах большей доли сульфидной серы; низкая температура плавления (минус 38,7°С против 40,9°С у фенола).

Недостатки очистки фурфуролом; недостаточное обессеривающее действие; недостаточная эффективность при очистке высокосмолистых и высокосернистых деасфальтированных гудронов, в результате чего масла характеризуются большей коксуетостью и имеют более темный цвет, чем масла, очищенные фенолом; повышенное окисление и разложение фурфуrolа, ограничивающее температуру нагрева растворов при регенерации растворителя.

### **IV.3. Особенности очистки нефтяного сырья селективными растворителями**

Групповой углеводородный состав базового масла в первую очередь определяет эксплуатационные свойства вырабатываемых моторных масел. Избирательная сольвентная очистка фенолом, фурфуролом, N-метилпирролидоном направлена на формирование качественного химического состава основы масла. При помощи экстракции растворителями полициклические ароматические углеводороды, смолистые соединения частично удаляются из масла, и достигаются необходимые вязкостно-температурные, антиокислительные и моюще-диспергирующие свойства готовых масел. Снижаются нагаролакообразующие свойства.

Нефти, из компонентов которых формируется базовая основа масел, играют здесь решающую роль.

Масляные фракции из сернистых нефтей, очищенные фенолом, по всем физико-химическим показателям заметно отличаются от масляных фракций из малосернистых бакинских нефтей, очищенных фурфуролом. У малосернистого дизельного масла более благородный<sup>1</sup> химический состав благодаря повышенному содержанию нафтеновых углеводородов.

Масляные фракции, получаемые из сернистых нефтей, отличаются от малосернистых по пределам выкипания и по молекулярной массе. В зависимости от состава и молекулярной массы меняем их углеводородный состав. С утяжелением фракционного состава в дистиллятах повышается

содержание ароматических углеводородов и смол и серосодержащих соединений. Фракции с утяжеленным фракционным составом будут труднее поддаваться очистке, чем с облегченным составом.

Остаточные полупродукты - деасфальтизаты отличаются от дистиллятов не только фракционным составом, но и молекулярной массой, а также вязкостью. Они труднее переходят в состав полярного растворителя. Для растворения высокомолекулярных остаточных компонентов требуются высокие температура и соотношение растворителя к сырью.

Поскольку одним из основных назначений процесса очистки масел избирательными растворителями является повышение индекса вязкости, то качество сырья следует рассматривать в первую очередь с точки зрения содержания в нем высоко индексных компонентов.

Приведенные данные показывают, что основу масел с индексом вязкости 95 из западносибирских нефтей составляют ароматические углеводороды (около 50%), в то время как в туймазинской нефти - парафинонафтеновых углеводородов около 70%.

Существенное влияние на качество базовых моторных и других видов масел оказывает фракционный состав исходного сырья. Базовые масла узкого фракционного состава менее летучи в условиях эксплуатации, имеют лучшую приемистость к различным присадкам, легче поддаются избирательной очистке, так как к узким фракциям проще подобрать оптимальный режим очистки и депарафинизации [51,52].

#### **IV.4. Параметры и режимы очистки масел**

Для выработки базового масла с высокими товарными свойствами в процессе селективной очистки дистиллятов и деасфальтизатов требуется выдерживать заданный оптимальный *температурный режим* экстракции.

Как и в процессе деасфальтизации, температура обеспечивает надлежащий выход очищенного рафината и качественную характеристику целевой, очищенной фракции. Температурный режим экстракции зависит, с

одной стороны, от величины критической температуры растворителя (КТР), а с другой - от требуемого качества вырабатываемой продукции.

В процессе очистки дистиллятов и деасфальтизатов требуется поддерживать высокий градиент экстракции. На установках фурфурольной очистке он составляет 30-40°C, а на установках фенольной очистки 10-15°C.

Различие в температурных условиях экстракции предопределяется разностью плотностей сольвента и исходного сырья, точнее - разницей плотностей экстракционной и рафинатной фаз. При фенольной очистке из-за низкой разности вышеуказанных показателей градиент экстракции приходится снижать до минимума, так как при смешении потоков с близкими плотностями сепарация фаз проходит гораздо медленнее, и даже при сравнительно невысоких скоростях смешения фаз в экстракционной колонне, приходится принимать конкретные меры к снижению внутренней циркуляции промежуточных потоков. Эмульгируемость системы фенол углеводороды требует еще более низкой внутренней циркуляции встречных промежуточных потоков. Более высокая плотность фурфурола и отсутствие эмульгируемости в системе позволяют вести очистку дистиллятов с высоким градиентом экстракции. N-метилпирролидон обладает меньшим удельным весом, чем фенол, но не образует эмульсий с углеводородами, поэтому на практике, в процессе экстракции, поддерживают близкие к фенольной очистке градиенты экстракции.

Если температура верха экстракционной колонны ограничивается КТР, то температура низа, кроме степени внутренней циркуляции, ограничивается и вязкостными свойствами экстракционного раствора.

С повышением температуры верха экстракционной колонны за счет кинетической энергии повышается растворяющая способность сольвента. В раствор начинает переходить больше компонентов сырья, и качество рафината улучшается. При температуре верха колонны, приближающейся к КТР, в фазу растворителя за счет дисперсионной составляющей ван-

дерваальсовых сил начинает переходить часть желательных компонентов масел, и выход рафината резко снижается [53, 54, 55].

Такое положение подтверждается не только при фенольной и фурфурольной очистке масляного сырья, но и при N-метилпирролидольной.

При температуре 80°C и выше теряются избирательные свойства N - метилпирролидона. Резко снижаются выход рафината и его вязкость, в то время как глубина очистки по показателю преломления не претерпевает существенных изменений.

В работе будет рассмотрена только фенольная очистка нефтяных масел, как широко применяемая в производства фенол - растворитель с высокой растворяющей способностью и средней селективностью. Как показано многочисленными исследованиями, с экстрактами фенольной очистки масел теряется значительное количество желательных углеводов.

При производстве высоко индексных масел уничтожается режим фенольной очистки за счет кратности растворителя к сырью и более высоких температур экстракции, поэтому в рафинатном растворе будут концентрироваться желательные углеводороды, в результате заметно повышается содержание в рафинате парафинонафтеновые и ароматических углеводородов I группы.

Для повышения выхода рафината высоко индексных масел в производстве были разработаны технологические схемы двухступенчатой очистки, которые подробно исследованы в [27-32].

## ГЛАВА V. ОЧИСТКА БАЗОВЫХ МАСЕЛ ФЕНОЛОМ

Доказано, что масла с улучшенными вязкостно-температурными характеристиками, низкой испаряемостью, хорошими противокислительными и термоокислительными свойствами можно получать только из узких фракций масляных дистиллятов. Фракции, выкипающие в узком температурном диапазоне, имеют более идентичный углеводородный состав, для них легче подобрать режим селективной очистки. Кроме того, высокоплавкие углеводороды узких фракций рафинатов более сходны по кристаллической структуре, чем широкие; последнее способствует улучшению условий фильтрования на барабанных фильтрах при депарафинизации и несколько повышает выход депарафинированного масла.

Специальную подготовку сырья перед фенольной очисткой осуществляли путем вакуумной перегонки с получением фракций, выкипающих в температурном интервале 50°C.

При переработке узких фракций выход базовых компонентов на нефть повышается на 1,8% [56-58].

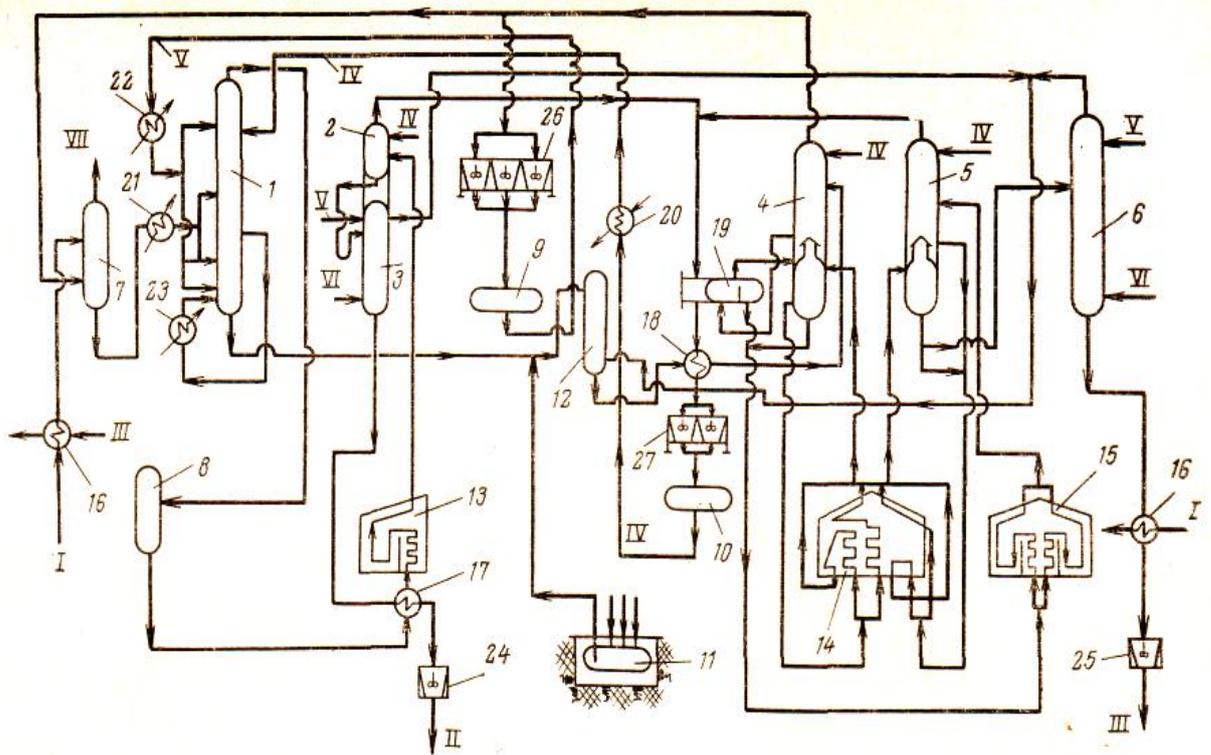
Другие варианты получения узких масляных фракций представлены в работах [59-61].

Сырье нагревается потоком чуть выше 100°C (рис. 7) и вводится в верхнюю часть абсорбера 4, в нижнюю часть абсорбера подаются пары воды и фенола из осушительной колонны 20. Пары фенола абсорбируются сырьем, а водяные пары, освобожденные от паров фенола, выводятся из верхней части абсорбера, конденсируются и направляются в систему обратного водоснабжения.

Сырье из абсорбера двумя потоками через холодильники 6 и 7 вводится в нижнюю часть экстракционных колонн [59]. Сухой фенол из емкости 23 двумя потоками направляется в верхнюю часть экстракционных колонн 10 и 11. В зависимости от вида перерабатываемого сырья температура верха колонн поддерживается в диапазоне 55-80°C, а температура низа колонн 45-

70°C. Температурный градиент экстракции 10-15°C. В качестве контактирующих устройств в экстракционных колоннах используются керамические насадочные устройства - кольца Рашига. Всего по высоте колонны расположено шесть насадочных зон устройств. В процессе контакта растворителя и сырья растворитель насыщается нежелательными компонентами масла и образует экстрактивный раствор, а сырье, поднимаясь в верхнюю часть колонны, обогащается желательными компонентами, растворяет небольшую часть фенола и образует рафинатный раствор. Из-за недостаточной избирательности фенола в экстрактивный раствор вовлекается и небольшая часть желательных компонентов. Для того чтобы их не потерять с экстрактивным раствором, в нижнюю часть экстракционных колонн вводится антирастворитель - фенольная вода из емкости 16. Вода растворяется в феноле и снижает его растворяющую способность, трудно растворимые желательные компоненты выделяются из раствора и пополняют рафинатную фазу.

Рафинатный раствор из верхней части колонн 10 и 11 поступает в буферную емкость 12, откуда насосом через теплообменник 13 и через печь 14 с температурой 270°C направляется в рафинатную испарительную колонну 77. Пары фенола из верхней части колонны 77 поступают в конденсатор 21, конденсируются, конденсат стекает в емкость 23 сухого фенола. Окончательная отпарка фенола из рафинатного раствора производится в отпарной колонне 19. В низ колонны подается водяной пар. Рафинат из нижней части отпарной колонны прокачивается через теплообменник 13, через холодильник 1 и выводится в парк.



**Рис. 7. Принципиальная схема установки очистки масляного сырья фенолом**

*1 – 7 – колонны; 8 – 11 – емкости; 12 – конденсатор смешения; 13 – 15 – печи; 16 – 18 – теплообменники; 19, 20 – подогреватели; 21 – 25 – холодильники; 26, 27 – конденсаторы – холодильники.*

*Линии: I – сырье; II – рафинат; III – экстракт; IV – фенол; V – фенольная вода; VI – перегретый пар; VII – пары воды со следами фенола.*

Обводненный экстрактный раствор из колонн 10 и 11 поступает в смеситель 18, где смешивается с парами из отпарных колонн 19 и 27 и затем вводится в концентрационную часть осушительной колонны 20. В смесителе 18 при контакте с холодным экстрактным раствором происходит конденсация водяных паров. В осушительной колонне выкипает азеотропная смесь, которая в виде парового потока направляется в верхнюю часть колонны 20. Для того чтобы с водяными парами не выкипал фенол, в верхнюю часть осушительной колонны из емкости фенольная вода подается на орошение. Тепло для испарения азеотропной смеси вносится с потоком

паров сухого фенола в трубный пучок рибойлера 22. Азеотропная смесь паров (12% паров фенола и 88% водяных паров) с температурой около 112°C выводится через верхнюю часть осушительной колонны. Часть паров конденсируется в конденсаторе 75 и в виде жидкости стекает в емкость 76 фенольной воды, а оставшаяся часть парового потока направляется в абсорбер.

Подсушенный экстрактивный раствор из нижней части колонны 20 забирается насосом и прокачивается через печь 24. Моток с температурой 240°C поступает в верхнюю секцию испарительной колонны 26, горячий поток из кармана аккумулятора запирается насосом и прокачивается через печь 25 и с температурой 340°C вводится в нижнюю секцию испарительной колонны 26. Пары сухого фенола из верхней части колонны 26 направляются в пучок рибойлера 22, затем конденсируются в конденсаторе 21. конденсат стекает в емкость 23 сухого фенола. Экстрактивный раствор для окончательной доотпарки от фенола выводится в отпарную колонну 27. В низ колонны подается водяной пар. Пары фенола и воды из верхней части колонны 27 выводятся в смеситель 18, а затем в осушительную колонну. Экстракт, освобожденный от фенола, отдает свое тепло в теплообменнике 2. охлаждается в холодильнике 3 и выводится в промежуточные резервуары.

Параллельная работа двух экстракционных колонн позволяет снизить скорости потоков растворителя и сырья, благодаря чему улучшаются условия сепарации фаз и перехода к более полному равновесию на отдельных участках экстракционной зоны, выравнивается температурный градиент по высоте колонн, несколько улучшается качественная характеристика очищенных рафинатов.

Фенол-растворитель с высокой растворяющей способностью и средней селективностью. Как показано многочисленными исследованиями, с экстрактами фенольной очистки масел теряется значительное количество желательных углеводов [60-63].

При производстве высокоиндексных масел ужесточается режим фенольной

очистки за счет кратности растворителя к сырью и более высоких температур экстракции, поэтому в рафинатном растворе будут концентрироваться желательные углеводороды.

## **ВЫВОДЫ (Заключение)**

1. Объектом исследования было новое нефтегазоконденсатное сырье Узбекистана, состоящее из смеси новых нефтей и газоконденсатов. Оно охарактеризовано всеми физико-химическими показателями.

2. Показано, что нефтегазоконденсатного сырье состоит из Кокдумалакской, Ферганской и Андижанской нефтей. Последняя новая нефть, она эксплуатируется с 1990 года. Определена полная её физико-химическая характеристика согласно Госстандарту. Установлено, что она является малосернистой (содержание серы 0,32 % масс; и высокопарафинистой содержание парафинов 6,4 % масс).

Нефть разогнана на узкие фракции. Светлые фракции составляют 45,0% масс, выход мазута 52 % масс. Из мазута вакуумной перегонкой на аппарате АРН-2 получено базовое масло с следующими характеристиками:

ИВ-95 (20,0% масс); ИВ-90 (22,0% масс); ИВ-85 (22,1%масс)  
потенциальный выход 27,0% масс.

3. Рассмотрен механизм очистки нефтяных масел фенолом. Показано, что он является эффективным растворителем при экстракции высокомолекулярных фракций и качество готового масла лучше, чем при использовании в качестве растворителя фурфурола. Фурфурол мало эффективен при очистке сырья из сернистых нефтей. Кроме того, фенол резко улучшает основную характеристику нефтяных масел – вязкостно - температурные свойства.

4. В работе приводится технологическая схема современной установки для очистки масляного сырья фенолом. Данные полученные при выделении базовых нефтяных масел из нового нефтегазоконденсатного сырья и изучение процессов их селективной очистки с подбором высокоэффективного растворителя могут быть использованы для интенсификации процессов получения, улучшения и очистка нефтяных масел.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И.А.Каримов. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Ташкент. Экономика-2009 г.
2. Сафиева Р.З. Физико – химия нефти. М., Химия, 1998, 448 с.
3. Сайдахмедов Ш.М. Развитие технологий производства смазочных масел в Узбекистане. Ташкент, ФАН, 2004,112с.
4. О.И. Цветков, В.М. Школьников, Ш.К. Богданов, Р.И. Топорищева. Смазочные масла. Химия и технология топлив и масел. 1982. №10, с. 42-44.
5. С.Л. Плаксунова, Е.К. Иванова, Б.Р. Серебряков, В.М. Школьников. Синтетические смазочные масла. Химическая промышленность, 1983, №6, с. 328-331.
6. И.А. Львов, С.А. Конапова, Н.Е. Есина, В.В. Филатов. Продукты гидрокрекинга вакуумных дистиллятов как основе моторных масел. Химия и технология топлив и масел, 1984, № 9, с. 31-34.
7. Справочник по триботехнике. Смазочные материалы, техника смазки, опоры шиностроения, ВКЛ, 1990, 414с.
8. Трибология в СССР и США. М., Машиностроение, 1991, 410 с.
9. И.Г. Фукс, С.Б. Шитлэев, Состав, свойства, и производства пластичных смазок. М., ГАНГ им. И.М. Губкина, 1992, 153 с.
10. В.Н. Эрих. Химия нефти и газа. М.Л. Химия, 1976, 324. 11.
11. Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн, Б.В. Лосиков. Химия минеральных масел, М. Госторгехиздат, 1959, 415 с.
12. А.Е. Альтишуллер и др. Производство смазочных материалов, М., Гостоптехиздат, 1959, 190 с.
13. Россини Дж. Химия углеводородов нефти, М., 1961, 440 с.
14. Н.К. Надиров. Нефть: вчера сегодня завтра. Алма-Ата, наука, 1976, 280 с.
15. Влияние углеводородного состава на основные свойства масел. В кн. Г.И. Плазова и др. Производство нефтяных масел, М., Химия. 1976. с. 7-15.
16. Научно-технические достижения и передовой опыт в области

рационального использования топлив и смазочных материалов. М., 1992, 52 с.

17. Химмотология пластичных смазок., Москва, 1994, 148 с.

18.Л.В. Корреляков., В.М. Школьников. Современные высокоиндексные масла из нефтяного сырья, М. УНИИТЭНЕРТЕХИМ.,1972, 82с.

19. К.К. Папок, Н.А. Рагозин, Словарь по топливом, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. М., Химия, 1995, 392 с.

20. И.Г. Фукс. Очистка нефтепродуктов. М., 1974, 150 с.

21. В.А. Грузе, Д.Р. Стивере. Технология переработки нефти. Л., Химия, 1964, 608 с.

22. И.Г. Фукс, В.Л.Лашхи, О.Э. Гор. Улучшение качества товарных масел смешением нефтяных и синтетических компонентов. М., УНИИТЭНЕ\ТЕХИМ., 1990, 70 с.

23. Патент 4391322, 1990. МКИ<sup>4</sup> о 01 № 33/00 с 01 № 21/00, нки 436164 (США).

24. И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, В.Л. Лашхи, Ш.М. Сайдахмедов. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов, М. Издательство Нефть и газ.,1996г.

25. И.Г. Фукс. Добавки к смазочным материалам, М.Химия, 1982, 248 с.

26. Д. Кламанн. Смазки и родственные группы. Синтез, свойства и применение (Международные стандарты). М. Химия, 1998. 488 с.

27. А.Б. Виппер, А.В. Вилянкин, Д.А. Гайснер. Масла и присадки. М. Химия, 1981.

28. М.А. Григорьев, Б.М. Бунаков, В.А. Долецкий. Качество моторного масла и надежность двигателей. М. Стандарт, 1981, 231 с.

29. Товарные нефтепродукты, свойства и применение. М., Химия, 1978, 472с.

30. В.Н. Пучков. Товарные нефтепродукты. Их свойства и применение. М., Химия, 1971.

31. К.К. Папок. Химмотология топлив и смазочных материалов. М., Воениздат, 1981.
32. А.Б. Виппер и др. Присадки к нефтяным маслам. М. Химия, 1991.
33. А.М. Кулиев. Нефтяные масла. Ашхабад, 1965, 240 с.
34. В.Д. Резников., Д.Г. Гошилников, Я.Г. Гильман. Влияние сульфонатных присадок на противоизносные свойства моторного масла. М., Двигателестроение, 1979. №2. С. 34-35.
35. Е.П. Евстарьев, Г.И. Шор, Е.А. Ивановки др. Химия и технология топлив и масел, 1984, № 10, с. 25-28.
36. Ю.С. Заславский, Р.Н. Заславский. Механизм действия присадок к маслам. М., Химия, 1978, 224.
37. Hubmann A. Wechselbeziehungen Zwischen Glimd flussigkeit und Additiven/Tribologie und Additiven/Tribologie und Schmiermgstehnik/1986, Bg 33, №2, s. 78-83.
38. А.С. Журба, Г.Г. Бурлака, В.А. Бугров. Эффективность производства присадок к маслам. Киев. Наукова думка, 1990, 171с.
39. Б.П. Холодов, М.Ю. Фролов, М.Ю. Юнусов и др. Информационный сборник, М., ЦНИИТЭИМС, 1990, выл А, с. 11-12.
40. И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи, О.Э. Гор. Улучшение качества товарных масел смешением нефтяных и синтетических компонентов. М., ЦНИИТЭИМС, 1990, вып.4., с. 11-12.
41. Б.М. Рыбак Анализ нефти и нефтепродуктов. М. Гостоптехиздат, 1961,888с.
42. Нефтепродукты. Методы исследований, ч. 1.2. М., Издательство комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совмине 1967, 390 с; 380 с.
43. Нефтепродукты. Методы испытаний. 4.12. М., Издательство стандартов. 1977, ч. 2. 416 с.
44. Химия нефти. Л. Химия, Ленинградское отд., 1990, 240 с.
45. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий справочник химика.

Издательство Химия, 1978, Ленинградское отделение, 392 с.

46. Д. Брек. Цеолитовые молекулярные сита, М., Издательство «Мир», М., 1976, 782 с.

47. Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники. М., Издательство Химия, 1976, 512 с.

48. Г.Х. Ходжаев и др. Нефти Узбекистана Ташкент, Издательство АН Узбекской ССР, 1956, 213 с.

49. С.Л. Гусинская. Нефти Южного Узбекистана Ташкент, Издательство АН Узбекской ССР, 1964, 200 с.

50. Н.Д. Рябова. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов, Ташкент, ВФАН 1975, 148.

51. Сайдахмедов Ш.М., Шарофутдинов У.Т., Ахмадалиев М.А. и др. Кетоно – толуольный растворитель. Патент РУз ДР 04771. от 1.01.05. 2000 г.

52. Е.В. Вознесенская, А.А. Карасева, И.В. Новаповмтя и др. Химия и технология топлив и масел, 1976, № 7, с. 10-12.

53. В.Л. Гурвич, И.П. Сосновский. Избирательные растворители в переработке нефти. М. Л., Госнаучтехиздат, 1953, 320 с.

54. Процессы нефтепереработки за рубежом. ЦНИИТЭНЕРТЕХИМ., 1968, 191 с.

55. Н.И. Черножуков. и др. Химия минеральных масел. М., Гостоптехиздат, 1959, 340 с.

56. В.А. Марушкин. Исследования по совершенствованию технологии очистки минеральных масел. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н., УФА, 1980, 24 С.

57. А.Э. Грушевенко, Р.Н. Хлесткий. Экстракция средних нефтяных фракций. М. Химия, 1989, 72 с.

58. Р.Г. Нигматуллин, П.А. Золотарьев, Н.Р. Сайфуллин, Г.Г. Теляшев, А.С. Меджбовский. Селективная очистка масляного сырья. М., 1998, 208 с.

59. Совершенствование технологии избирательной очистки масляной

фракции. Отчет о научно-исследовательской работе № 952 (86) УНИ, УФА, 1986.

60. И.О. Колесник, Б.В. Грязнов, В.М. Школьников. Современное состояние и перспективы развития процесса селективной очистки масляного сырья. Тем. обзор ЦНИИТЭ нефтехим., 1980, 38с.

61. П.А. Золотарёв, Очистки минеральных масел, УФА, 1980, 72 с.

62. Химический состав и эксплуатационные свойства смазочных масел. М., 1957, 224 с.

63. Муродов М.Н. Адсорбционная очистка трансформаторных масел Навбахорским бентонитом. Автореф..канд. техн. наук, Ташкент, 2005, 24 с.

64. Уильям Л. Лефлер. Переработка нефти. М. ЗАО Олимп – Бизнес, М, 2003, 224с.

65. Каминский В.Ф., Хавкин. Глубокая переработки нефти Технологические и экологические аспекты. М., Химия, 2004, 415 с.

66. Хамидов Б.Н. Исследования в области нефтехимии и о её перспективах развития. В сб. трудов, посв. 75 – летию ИОНХ АН РУз, Ташкент, 2008, 298 с.

67. Актуальные проблемы переработки нефти и газа Сб. трудов Республиканской научно – технической конференции «Актуальные проблемы переработки нефти и газа Узбекистана», Бухара, 2009, 368 с.

68. Дилова Д.Х., Нарметова Г.Р. Получение масляных дистиллятов из мазута местных нефтей. В матер. Респ. научн.- практ. конф. «Актуальные проблемы химической технологии нефтяной и газовой промышленности», Карши, 2009, с. 11.