

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК: 665.5

Маннонов Феруз Сарварович

**Получение присадок к моторным маслам из кубового остатка процесса
окисления толуола**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности
5А 321302 Химическая технология и переработка нефти и газа

Научный руководитель
д.х.н. Зиядуллаев О.Э.

ТАШКЕНТ–2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1. Нефтяные масла. Состав, свойства, применение.....	7
2. Стабилизация масел с помощью специальных присадок.....	13
ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	22
1. Методы исследования.....	22
2. Объекты исследования	35
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	36
1. Депрессорная присадка на основе окисление толуола	36
2. Физико – химическая характеристика моторного масла	37
3. Исследование депрессорных свойств присадка	46
4. Механизм улучшения низкотемпературных свойств нефтяного масла	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ)	52
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	53
ПРИЛОЖЕНИЕ	56

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Маслоблок – неотъемлемая часть современного нефтеперерабатывающего завода масляного профиля. На установках маслоблока вырабатывается широкий ассортимент высокоочищенных масел и парафинов различных сортов и марок. Эти продукты играют важную роль в обеспечении эффективной эксплуатации двигателей и различного оборудования в промышленности, сельском хозяйстве, на транспорте, в оборонном комплексе каждой высокоразвитой страны.

Масла широко используют в качестве смазочных материалов, диэлектриков, амортизационных жидкостей, теплоносителей, парафины – как сырье для производства жирных кислот и спиртов, защитных восков и альфаолефинов, консистентных смазок и присадок.

Присадки обеспечивают комплекс эксплуатационных свойств, необходимых для нефтепродуктов различного назначения, а также способствуют предотвращению интенсивного их окисления и образования отложений и осадков, снижению износа и коррозии различных механизмов и агрегатов.

Количество нефтепродуктов, производимых нефтеперерабатывающими заводами очень велико. Из их огромного количества нами выбрана большая группа нефтепродуктов, широко применяемых в различных отраслях экономики – это нефтяные масла. Они являются основным видом смазочных материалов. Возрастающее значение нефтяных масел для надежной эксплуатации техники вызывает необходимость их глубокого изучения, в частности влияния депрессорных присадок на улучшение низко температурных свойств.

Способность масел сохранять надежность при пониженных температурах определяется их химическими свойствами. Наличие высококипящих веществ, в первую очередь, парафиновых углеводородов с прямой цепью, обуславливает застывание масел при понижении температуры. Подвижность масла теряется вследствие образования

кристаллической структуры твердых углеводородов масла. Понизить температуру застывания масел наряду с удалением высокоплавких углеводородов технологическими приемами можно введением в них депрессорных присадок. Снижения температуры застывания достигается благодаря модифицированию кристаллической структуры твердых углеводородов с сохранением подвижности масла.

Депрессорный эффект, оцениваемый разностью температур застывания масла без добавления и добавлением депрессорной присадки, зависит как от химического состава масла, так и характера депрессора.

Из анализа современного состояния производства депрессорных присадок следует, что все они практически зарубежного производства и завозятся из вне.

В связи с этим в работе ставилась задача – депрессорные присадки из доступного и недорогого сырья для улучшения качества нефтяных масел, в частности, для моторных масел отечественного производства.

В связи с вышеизложенным, данная магистерская диссертация, посвященная депрессорным присадкам на основе местного сырья и исследованию их свойств является актуальной.

Цель работы. На основе анализа литературных источников и собственных экспериментальных данных, подобрать депрессорной присадки и определить оптимальные условия их введения в смазочные материалы, в частности, нефтяные масла, изучить их свойства и влияние этих присадок на их эксплуатационные свойства.

В связи с этим были поставлены и решены следующие задачи:

– на основе анализа отечественной и зарубежной литературы, а также Интернета составить обстоятельный литературный обзор и сделать соответствующие выводы по выполнению настоящей диссертационной работы;

- получить депрессорные присадки на основе доступного сырья, охарактеризовать их свойства и определить их физико–химические характеристики;
- выбрать соответствующую группу нефтепродуктов, где роль депрессорных присадок велика и они значительно улучшают качество этих нефтепродуктов;
- определить физико–химические характеристики моторных масел;
- исследовать депрессорные свойства присадок и их влияние на моторные масла;
- охарактеризовать механизм улучшения низкотемпературных свойств нефтяного масла.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования были углеводороды различных классов: парафиновые, ароматические, элюотропные ряды растворителей, депрессорные присадки на основе ароматических углеводородов, нефтяные масла – моторные масла производства Ферганского нефтеперерабатывающего завода и дистилляты II и III фракции атмосферно – вакуумной перегонки нефти.

Предметом исследования является, исследование депрессорных присадок к широкому кругу нефтяных масел, в частности моторных масел.

Методы исследования. С использованием комплекса современных и классических методов исследования охарактеризована возможность улучшения низкотемпературных свойств моторного масла введенных депрессорных присадок.

Научная новизна. На основе бензоата натрия, которая использована в работе в качестве депрессорной присадки. Изучено влияние на низкотемпературные свойства нефтяных моторных масел и показано положительное влияние на улучшение качеств масел: температура застывания исходных масел 15°С понижается в пределах – 3°С.

Определены оптимальные условия полученных депрессорной присадка – натрия бензоат. и также установлены конкретные рабочие условия введения

в исходные масла: концентрация, создание гомогенности смеси, температура и т.д.

Дан предполагаемый механизм улучшения низкотемпературных свойств моторных масел.

Практическая значимость. Натрий бензоат в качестве депрессорной присадки обладал хорошим депрессорным свойством. Он понижал значительно температуру застывания нефтяных масел, не изменял их физико-химических характеристик и эксплуатационных свойств. При этом снижение температуры застывания достигается благодаря модифицированию кристаллической структуры твердых парафинов с сохранением подвижности нефтяных масел.

Проведенный в работе большой экспериментальный материал по применению присадки для улучшения качеств нефтяных масел может быть применен для более широкого круга смазочных материалов.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, литературного обзора и трех глав экспериментальной работы, заключения (основные выводы), списка использованной литературы. Работа изложена на 57 страницах компьютерного текста, включает 4 рисунков и 5 таблиц. Список использованной литературы состоит из 42 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Нефтяные масла. Состав, свойства, применение

Мировое производство нефтяных масел [1–6] 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 транспортных 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 задирающихся поверхностей – существенно повышаются требования к защитным свойствам масел, их способности диспергировать и удерживать во взвешенном состоянии твердые микрочастицы, уплотнять зазоры. Большое значение приобретают масла с индексом выше 100 с хорошими пусковыми свойствами и высокой приемистостью к присадкам [7,8].

Углеводородной составу 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–нафтеновое, нафтенно–ароматические и др.). Непредельных, или олефиновых углеводородов и сырой нефти содержится очень мало (образуется 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 остатков, получаемых при их атмосферно–вакуумной перегонке, содержатся: парафиновые углеводороды, (нормального и изостроения); нафтеновые углеводороды (различным числом колец в молекуле содержащие пяти– и шестичленные кольца с боковыми парафиновыми цепями); ароматические углеводороды (моно– и полициклические, а также нафтенно–ароматические с парафиновыми цепями); ароматические углеводороды (моно– и полициклические, а также нафтенно – ароматические с парафиновыми цепями различной длины); смолисто – асфальтеновые вещества; не углеводородные компоненты (серу–, кислород–, азотсодержащие соединения).

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

Вязкость и вязкостно–температурные свойства масел зависят от их фракционного и химического состава. С повышением температуры вязкость масел уменьшается. Содержащиеся в масле углеводород поразному 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 общих случае, чем больше колец в структуре молекуле 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.

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 характеризуется 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 полувсыхающие 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 с 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, цилиндровые и судовые, моторные, 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 дестиллата дымящей серной кислотой. С другой стороны, показано что, добавки к переочищенному маслу недоочищенного или слабо очищенного масла повышают стабильность недоочищенного масла. Очевидно, что недоочищенное масла содержит какие–то вещества – ингибиторы [21], которое, 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 дестиллата, 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.

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 дистиллятных масел при низких температурах в присутствии присадок увеличивается менее резко, чем без присадок. Присадки этого типа имею; 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 фильтров и, следовательно, опасность 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

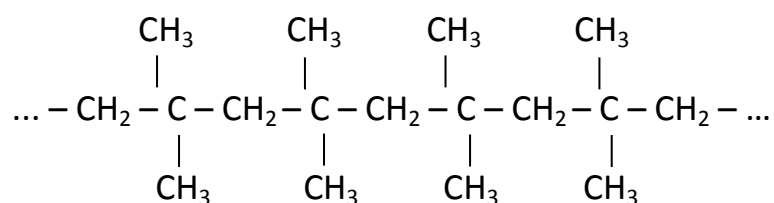
Вследствие весьма низкой электропроводности нефтяных топлив накопление в них зарядов статического электричества очень опасно. По этой причине неоднократно происходили взрывы и пожары. Заряды значительной силы возникают при перекачках, использовании бензинов для отмывки тканей при перекачках, использовании 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 C₁₈.

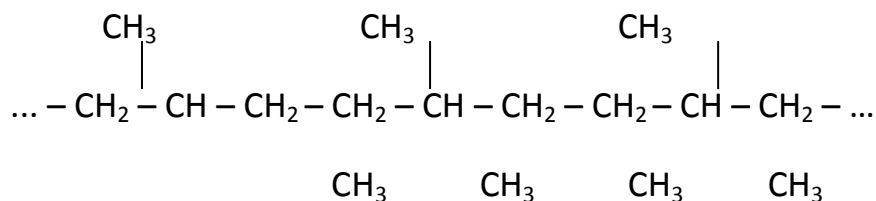
Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел

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.

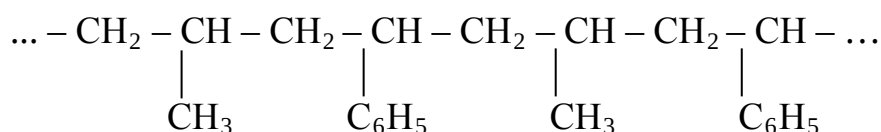
В качестве вязкостных присадок используются разнообразные полимеры, обладающие весьма большой вязкостью. Наибольшее распространение получили полиизобутилены (опанол, эксанол – в США, суперол – в бывшем Советском Союзе). Суперол был получен Руденко в 1941 г. Полиизобутилены, применяемые в качестве присадки, 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°C) 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:



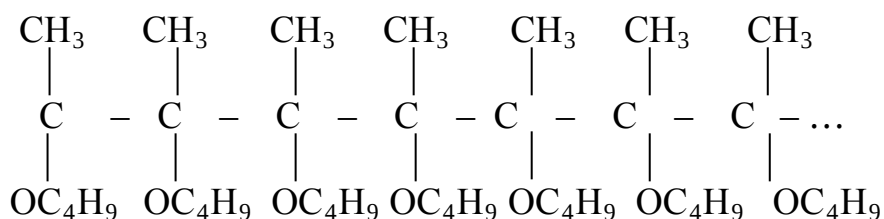
Кулиевым [35] предложен сополимер изобутилена со стиролом (ИНХП-20). Осуществляется при температуре от 50 до 70°C над катализатором Циглера. Примерное строение сополимера следующее:



Немков и Денис недавно разработали полибутилен 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 как 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/см². Присадки, способствующие созданию прочного пограничного слоя, получили название про-тивоизносных 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.

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 [34–41].

ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Методы исследования

Были использованы классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, функциональный состав, находить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность.

Кислотность нефтепродукта

Определяли спиртовым КОН согласно ГОСТу. Кислотность титруемого образца выражали в мг. КОН на 100 мл и вычисляли по формуле:

$$K = \frac{V * T * 100K}{50}$$

где, V – объем 0,05 н раствора КОН, установленное титрованием, в мл;

T – титр 0,05 н раствора КОН, выраженный в мг; 100 – коэффициент для выражения кислотности в 100 мл фракции.

Температура застывания

Температура, при которой нефтепродукты, 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°C.

На температуру застывания нефтепродуктов 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 → остаточная) повышается его температура застывания. С позиций физико-химической механики дисперсных систем температура застывания продукта определяется как переход из

свободнодисперсного в связаннодисперсное (твердое) состояние. На формирование и устойчивость надмолекулярных структур нефтепродуктов при низких температурах можно влиять веществами, называемыми депрессаторами. К природным депрессаторам 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 светлый нефтепродукт в условиях испытания начинает мутнеть. Температуру помутнения определяют визуально или оптическим методом. Следует иметь в виду, что если нефтепродукт содержит воду, то при охлаждении оно мутнеет из-за выпадения кристаллов льда.

Показатели низкотемпературных свойств товарных нефтепродуктов нормируют. Так, температура застывания например, для топлива марки 3 (зимнее) для быстроходных дизелей должна быть не выше – $(35-45)^{\circ}\text{C}$, а температура помутнения – $(25-35)^{\circ}\text{C}$. Самые жесткие ограничения имеют топлива для реактивных двигателей: их температура начала кристаллизации не должна превышать -55°C .

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°C . Эта температура соответствует в среднем температуре плавления твердых углеводородов (парафина), выделенных из различных исходных топлив. Таким образом, проводя термообработку, мы приводим исходные пробы дисперсных систем в одинаково стабильное состояние.

Сущность метода заключается в предварительной термообработке пробы анализируемого образца с последующим охлаждением до температуры, при которой проба теряет подвижность.

Обезвоженную пробу наливают в сухую чистую стеклянную пробирку высотой 160 ± 10 мм и внутренним диаметром 20 ± 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 (по 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 ± 10 мм и внутренним диаметром 40 ± 2 мм. Если температура застывания анализируемой фракции ниже 0°C , то в пробирку-муфту предварительно наливают 0,5-1,0 мл серной кислоты, олеума 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°C ниже предполагаемой температуры застывания пробы. Температуру охлаждающей смеси поддерживают с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Когда анализируемая проба примет предполагаемую температуру застывания, прибор наклоняют под углом 45° и выдерживают в таком положении, не вынимая охлаждающей смеси, в течение 1 мин. Затем прибор вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают за 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°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°C выше предыдущей. Анализ продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск пробы перестанет смещаться.

Установив границу температуры застывания анализируемой пробы с точностью до 4°C , определение повторяют, снижая или повышая температуру испытания, но 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°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°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°C .

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.

Подготовка к анализу. По этому методу в качестве растворителя используют бензин - растворитель для резиновой промышленности марки БР-1, выкипающей при $80 - 120^\circ\text{C}$ 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, 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 (рис. 1).

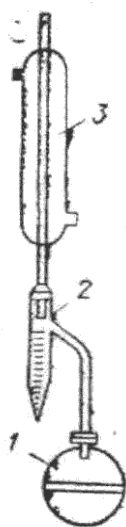


Рис. 1. Прибор Дина и Старка: 1 – колба; 2 – приемник – ловушка; 3 – холодильник.

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 плитки. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2 – 4 капли в секунду. 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.

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 механических примесей весовым методом

Бумажный фильтр предварительно высушивают в стаканчике до постоянной массы при 105 – 110°C.

Навеску берут с погрешностью до 0,05 г и разбавляют подогретым на водяной бане растворителем. Горячий раствор навески фильтруют через высушенный до постоянной массы фильтр, который помещают в стеклянную воронку, укрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на 3/4

высоты фильтра. Раствор наливают на фильтр по стеклянной палочке с оплавленным концом. Стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

После окончания фильтрования фильтр промывают горячим раствором при помощи промывалки до тех пор, пока на нем не останется следов нефтепродукта, а фильтрат не будет совершенно прозрачным. Затем фильтр переносят в стаканчик, в котором сушился чистый фильтр, и сушат в течение 1 ч в термостате при 105 – 110°C. После этого стаканчик закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г. Операцию повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

Массовую долю механических примесей, %, рассчитывают по формуле:

$$M = [(m_1 - m_2)/m_3] \cdot 100,$$

где, m_1 – масса стаканчика с фильтром после фильтрования, г; m_2 – масса стаканчика с чистым фильтром, г; m_3 – масса навески продукта, г.

Содержание механических примесей вычисляют как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если механических примесей содержится не более 0,005%, то это рассматривается как их отсутствие.

Метод испытания на медной пластинке

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

Применение метода предусматривается в стандартах и ведомственных технических условиях.

Проведение испытания

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

Предварительная фильтрация вещества через бумажный фильтр не допускается.

2. 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 образца в пробирке.

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

4. Для каждого образца проводится два испытания.

Метод определения водорастворимых кислот и щелочей

Настоящий стандарт устанавливает метод определения в одорастворимых кислот и щелочей в жидких продуктах, консистентных смазках, парафинах, церезинах и восковых составах.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях на нефтепродукты.

Проведение испытания

1. При испытании жидких топлив в делительную воронку наливают 50 мл подогретого до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ испытуемого нефтепродукта и 50 мл подогретой проверенной на нейтральность дистиллированной воды.

Если вязкость продукта более 75 *Сст* при 50°C , его предварительно смешивают с равным количеством проверенного на нейтральность бензина. Дистиллированную воду в этом случае надо брать в равном объеме с неразбавленным испытуемым нефтепродуктом.

Светлые нефтепродукты (бензин, лигроин, керосин и пр.) не подогревают.

Содержимое делительной воронки взбалтывают в течение 5 мин. После отстоя водную вытяжку сливают в две пробирки, по 1 – 2 мл в каждую.

2. В одну из пробирок с водной вытяжкой испытуемой пробы прибавляют две капли раствора метилового оранжевого и сравнивают цвет

водной вытяжки с цветом такого же объема дистиллированной воды, налитой в третью пробирку, в которую добавлено две капли раствора метилового оранжевого. Окрашивание испытуемой водной вытяжки в розовый цвет указывает на наличие в испытуемом продукте водорастворимых кислот.

Во вторую пробирку с водной вытяжкой прибавляют три капли раствора фенолфталеина. Окрашивание раствора в розовый или красный цвет указывает соответственно на слабощелочную или щелочную реакцию.

Если при анализе дизельного топлива, масел щелочной очистки, масел с присадками и неочищенных остаточных нефтепродуктов водная вытяжка покажет щелочную реакцию на фенолфталеин (которая может быть вследствие возможного гидролиза мыл) или если образуется стойкая эмульсия при смешении этих продуктов с водой, производят контрольное испытание холодного продукта путем обработки его нейтральным водным спиртом (1:1), нагретым до 50°C, аналогично выше указанной обработке горячей водой.

Пробы считаются не содержащей свободной щелочи при отсутствии окрашивания водной или спиртоводной вытяжки от фенолфталеина и не содержащей водорастворимых кислот – при неизменяющейся окраске водной вытяжки от метилового оранжевого.

Разгонка светлых фракций нефтей и нефтепродуктов (разгонка по Энглеру).

На рис 2. приводится прибор для разгонки нефтепродуктов и светлых фракций нефти. В приборе имеют следующие части:

1) стеклянная колба Энглера; 2) железный кожух для колбы с толщиной 0,5 мм, укрепленный на штативе и состоящий из двух частей: верхней (съемной) и нижней (неподвижной), прикрепленной к штативу; 3 – холодильник, приготовленный из цельнотянутой латунной трубки и впаянный в металлическую ванну, снабженную трубками для подачи и отвода воды; 4 – термометр на длинной ножке с делениями от 0 до 3601; с

градуировкой при полном погружении через 1°C ; 5-мерный цилиндр на 100 мл, градуированный при 20°C ; 6 – горелка.

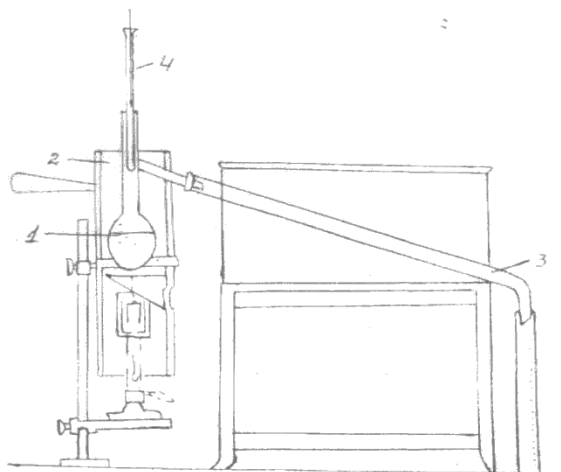


Рис.2. Разгонка по Энглеру Стандартный прибор принятый ГОСТом для разгонки светлых фракций

Осуществляли перегонку следующим образом: нефтепродукт $V = 100$ мл наливали в цилиндр и начинали греть, соблюдая все правила перегонки ГОСТа. После установления начала перегонки определяли температуру кипения каждые 10°C .

Методы определения плотности

Плотность измеряется массой тела, заключенной в единице его объема, и в системе единиц см, г, сек, имеет размерность г/см^3 . Удельный вес представляет собой отношение веса тела к весу воды в том же объеме и является отвлеченным числом, не имеющим размерности. Так как, в системе единиц см, г, сек за единицу массы принимается масса 1 см^3 воды при температуре 4°C , то плотность, выраженная в г/см^3 , будет численно равна удельному весу по отношению к воде при температуре 4°C .

Плотность нефтепродукта относится к нормальной температуре 20°C и к плотности воды при температуре 4°C , принятой за единицу. Эта плотность (в г/см^3), обозначаемая $\rho_{4,20}^{20}$, численно равна удельному весу (представляющему собой отвлеченное число) по отношению к воде при температуре 4°C .

В тех случаях, когда плотность нефтепродукта, по условиям опыта, определяется не при температуре 20°C , а при другой температуре $t^{\circ}\text{C}$, ее

значение ρ_4^t может быть пересчитано в нормальное значение ρ_4^{20} указанным ниже способом.

Плотность нефтепродуктов определяют при заводском контроле, при сдаче приемке с целью определения количества нефтепродукта по его объему (или для обратного пересчета) и в научно-исследовательских работах.

В данной работе плотность топлива определяли пикнометром.

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 емкостью 5, 10 и 25 мл;

б) термостат (или водяная баня), дающий возможность поддерживать постоянную температуру +20°С с точностью до 0,1° С; в качестве водяной бани. Можно пользоваться химическим стаканом вместимостью не менее 1 л (с мешалкой);

в) термометр ртутный стеклянный с интервалом температур от 0° до +30°С и ценой деления шкалы в 0,1°С;

г) пипетка с оттянутым капилляром.

Для промывки и тарировки пикнометров применяют следующие реактивы:

а) хромовую смесь;

б) спирт этиловый ректификованный.

в) воду дистиллированную.

Перед определением плотности топлива по возможности обезвоживают и освобождают от механических примесей. Нефтепродукты, находящиеся при температуре 15 – 25°С 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°C.

Перед определением водного числа пикнометр тщательно промывают хромовой смесью, спиртом, дистиллированной водой, сушат и взвешивают с точностью до 0,0002 г. После этого пикнометр наполняют при помощи пипетки дистиллированной свежeproкипяченной и охлажденной до 18 – 20°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° С, удерживая пикнометр на пробковом поплавке.

Пикнометр выдерживают при 20°C в течение 30 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 (t) 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.

Определение кинематической вязкости

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести.

Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. 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 – 4, ВНЖ (ГОСТ 10028 – 81). В лабораторной практике наиболее распространены вискозиметры Пинкевича типа ВПЖТ – 4 и ВПЖТ – 2.

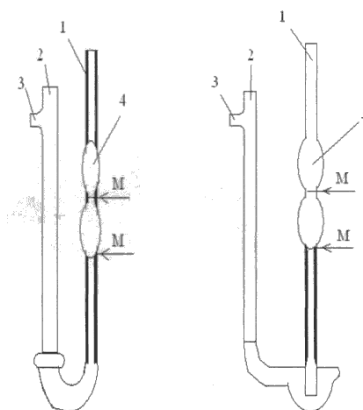


Рис.3. Вискозиметры Пинкевича а – тип ВПЖТ – 4; б – тип ВПЖТ – 2;

1,2 – колено; 3 – отводная трубка; 4 –расширение капиллярной трубки.

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) 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 ν , мм/с, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C\tau,$$

где, C – постоянная вискозиметра, мм/с; τ – среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.

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.

2. Объекты исследования

В качестве объектов исследования были;

1. Углеводороды различных классов: парафиновые, ароматические и др.
2. Различные ряды растворителей.
3. Депрессорные присадки, на основе алкилароматических углеводородов.
4. нефтяное масло – моторное масло ТП–22 С ТУ 38.101821–2001 производства Ферганского нефтеперерабатывающего завода.
5. Дистилляты II и III фракции атмосферно – вакуумной разгонки нефти.

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Депрессорная присадка на основе окисление толуола

Для обеспечения надежной работы автомобилей, тракторов и различных агрегатов, потребляющих топливно–смазочные материалы, большое значение имеет качество этих материалов, а также правильное их применение и расходование.

Особое место в этом вопросе занимает обеспечение качества топливно-смазочных материалов при хранении, использовании, транспортировке, которые определяют надежность и долговечность сопряжений, узлов, агрегатов и другой техники, а также трудоемкость технического обслуживания и экономичность при эксплуатации [35-40].

Для подбора высокоэффективных депрессаторов с целью получения нефтепродуктов с улучшенными качествами были проведены обширные исследования, основная задача которых была выявление снижения температуры застывания от добавки присадки и восприимчивости их друг к другу.

Исследования проводились в направлении индивидуальных алкилароматических углеводородов различного строения и изучения их влияния на снижение температуры застывания масел. Необходимо было выяснить влияние на депрессорные свойства алкил ароматических соединений длины и числа боковых алкильных цепей в молекуле, а также характера и количества ароматических ядер, с которыми связаны боковые цепи, а также решить вопрос о том, какие ароматические циклы в сочетании с какими боковыми цепями позволят вызвать стабильное снижение температуры застывания масел.

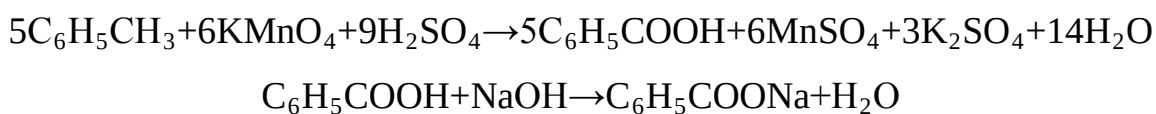
Депрессаторов осуществлялся путем окисления толуола. Толуол целью использования в чистом виде был перегнан и судя по физико-химическим свойствам представлял собой чистые вещества.

Многочисленные превращения в различных веществ можно рассматривать как ряд атак и отрывов. Движущейся силой таких реакций

является возникновение электронодефицитных частиц процесс, который развивается все дальше и дальше. Эти реакции происходят при участии катализаторов.

С целью выяснения влияния длины боковых цепи на депрессорные свойства были алкилпроизводные на отдельных узких фракциях парафина и церезина, имеющих различную молекулярную массу.

Реакция получения депрессатора схематически может быть изображена следующим образом:



Оптимальные условия депрессатора были получены на основании экспериментальных данных, полученных при осуществлении процессов. В качестве растворителя был использован керосин.

2. Физико–химическая характеристика моторного масла

Область применения: [42] для смазывания и охлаждения подшипников турбоагрегатов и гидравлических систем промышленных механизмов. На основании результатов фенольной очистки дистиллята II и III фракции, рекомендовано вырабатывать рафинаты с коэффициентом рефракции: для дистиллята II фракции – не выше 1,4650; для дистиллята III фракции – не выше 1,4660. Наилучшие результаты по содержанию серы 0,65–0,70 масс. % получены для рафината с коэффициентом рефракции 1,4590–1,4595, при этом отбор равнялся 46,9%. Изменение вязкости при переходе от дистиллята к рафинату составляет 1–2 сСт, от рафината к депарафинистому маслу – 1–1,6. Серы в дистилляте II фракции содержится 2,35 – 2,30 масс. %, в рафинате – 0,32–0,70%, степень обессеривания равна 6,5–7,2%.

Коэффициент рефракции II фракции находится в пределах: 1,4770–1,4780, цвет – 4,5 по ЦНТ. После определения критической температуры растворения (КТР) сырья (84°C) температурный режим (°C) экстракционной колонны был изменен: верх – 73, середина – 65 и низ – 68.

Для увеличения степени очистки рафината загрузку сырья снижают до 30% тем самым увеличив кратность – сырье : фенол 1:2,1. Коэффициент преломления снизился при этом до 1,4738–1,4720, содержание серы – до 0,7% в дистилляте, фенол в экстракционную колонну стали подавать по двум вводам и кратковременно промывали фенольной водой. При этом достигнута необходимая глубина очистки – коэффициент рефракции 1,4660.

Атмосферно – вакуумная разгонка нефти с получением дистиллятов II и III фракций проводится при следующих условиях: температура вакуумной колонны, °С: верх – не выше 120, низ – не выше 375; остаточная давление, не выше 120 мм рт. ст. Остаточную очистку фенолом с получением рафината II и III фракций проводят при соотношении сырье : фенол, % об.: для II и III фракций 1:2 – 3,5.

Техническая характеристика моторного масла, полученного из местных сернистых нефтей, представлена в таблице 1, а технические требования к качеству сырья и продуктам переработки на масло моторное в таблице 2.

Таблица 1

Технические характеристики моторного масла

Показатель	Фактический результат
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 50°C при 50°C	28,8 – 35,2 20 – 23
Индекс вязкости, не менее	95
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла, в пределах	0,04 – 0,07
Стабильность против окисления, не более: массовая доля осадка после окисления кислотное число после окисления, мг КОН на 1 г масла содержание летучих низкомолекулярных кислот, мг КОН на 1 г масла	Отсутствует 0,10 0,02
Число деэмульгации, с, не более	180
Коррозия на стальных стержнях	Отсутствует
Цвет Базового Масла На Колориметре ЦНТ, Единицы ЦНТ, не более	2,5

Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	186
Температура застывания, °С, не выше	–15
Содержание механических примесей, %, не более	0,005
Содержание воды, % не более	Отсутствует
Массовая доля серы, %, не более	0,5
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствует
Плотность при 15°C, кг/м ³ , не более	903
Внешний вид	Вязкая светло – коричневая жидкость

Таблица 2

Технические требования к качеству сырья и продуктам переработки на
моторное масло

Качество материала	Фракция	
	II	III
А) дистилята		
1) вязкость кинематическая, сСт при 50°C	9–11	–
при 100°C	–	7–8,5
2) температура вспышки, в закрытом тигле, °С, не ниже	180 3,5	200 4,5
3) цвет, ед. ЦНТ, не более		
Б) рафината,		
Коэффициент преломления, n_d^{50} , не более	1,4550	1,4660
цвет, ед. ЦНТ, не более	3,5	4,5
Содержание фенола, масс.%, не более	0,002	0,002
В) депарафинированные масла:		
1) температура вспышки, в закрытом тигле, °С, не ниже	180 –17	200 –17
2) температура застывания, °С, не выше		
Г) компонентов масла:		
1) температура вспышки, в закрытом тигле, °С, не ниже	180 2,0	200 2,0
2) цвет, ед. ЦНТ, не более	отсутствует	отсутствует

Содержание механических примесей, %, масс.%	0,5	0,5
Содержание серы, масс.%, не более		

Состав компонентов моторного масла ТП – 22С приведен в таблице 3. В результате реализации разработанных технических условий и регламента работано масло моторное ТП – 22с из Узбекистанских сернистых нефтей, полностью соответствующее требованиям ТУ 38 101.821 – 2001.

Глубокая фенольная очистка дистиллятов местных нефтей, в отличие от ранее перерабатываемых, приводит к более резкому падению вязкости при переходе от дистиллятов к готовому маслу. Так, для фракции II падение вязкости составит 0,5 – 1,0 сСт, для фракции III – 1,1 – 1,5 сСт.

Таблица 3

Химический состав компонентов масла ТП – 22 с

Группа углеводородов	Выход, масс.%	Условная вязкость при 100°C, сСт	Условная вязкость при 40°C, сСт	Индекс вязкости	Коэффициент преломления, n_D^{50}
Компоненты масла II турб.					
Парафино – нафтеновые, n_D^{20} до 1,4900	81	3,43	13,56	137	1,4650
I группа ароматич., до n_D^{20} до 1,5300	18,4	5,28	28,1	122	1,5086
Компоненты масла III турб.					
Парафино – нафтеновые, n_D^{20} до 1,4800	85,5	5,9	34,1	116	1,4732
I группа ароматич., до n_D^{20} до 1,5300	12,1	6,8	54,59	70	1,5134
I группа ароматич., до n_D^{20} до 1,5510	1,5				
I группа ароматич., до n_D^{20} до 1,5900	0,5				
Смола	0,3				

Моторные масла составляют большую группу смазочных масел. значение их возрастает с распространением мотор в народном хозяйств повышением мощности и ужесточением условий эксплуатации. Актуален вопрос о новых источниках сырья для производства моторных масел в связи с дефицитностью нефтей, применявшихся ранее для этой цели. Качество моторных масел улучшается, главным образом, за счет использования присадок, их изучения, подбора к базовым маслам необходимого уровня. Исследования в этом направлении – наиболее перспективный путь создания современных моторных масел.

Назначение моторных масел – смазывать подшипники различных мотор и турбоагрегатов. Эти же масла применяют и в системах регулирования турбоагрегатов, а также в циркуляционных и гидравлических агрегатах.

Моторные масла должны отличаться стабильностью против окисления кислородом воздуха при рабочих температурах масла, при длительной работе в машине не выделять продуктов, а также агрессивных соединений, не вызывающих коррозию металлических поверхностей, не образовывать стойкой эмульсии с водой, проникающей в систему смазки при эксплуатации, в случае эмульгирования быстро отстаиваться от воды, не пениться во время циркуляции.

Перечисленные эксплуатационные свойства моторных масел можно обеспечить достаточно глубокой очисткой масел, а также введением композиций присадок, улучшающих свойства масел: антиокислительных, деэмульгирующих, антикоррозионных, противопенных и др.

Целесообразно изучить и разработать ассортимент высококачественных моторных масел из ферганских нефтей, подобрать и исследовать присадки к моторным маслам и их оптимальное соотношение в композициях. Актуально исследовать совместимость присадок и выявить причины синергизма и антагонизма их действия, а также пути устранения последнего, усовершенствовать методики апробации эффективности присадок к моторным маслам и их долговечность.

Отмечено, что для обеспечения необходимого уровня качества моторных масел при использовании современного сырья следует применять композицию присадок, включающую антиокислители, деэмульгаторы и ингибиторы коррозии. Выявлены оптимальные присадки каждого типа, их концентрации и соотношения в композициях. Изучены факторы, определяющие их эффективность, в частности, показана роль доочистки масел.

Установлено, что наиболее высоким стабилизирующим действием обладают сочетания присадок ионол–бетол и ионол–хинизарин (парные антиокислители). Обнаружен и объяснен синергизм и антагонизм действия присадок. Накоплен материал о физико–химических свойствах моторных масел различного происхождения и состава, определена роль этих свойств при использовании масел.

На основании результатов исследований разработан ассортимент марок моторных масел с присадками из различных нефтей, предназначенных для использования в стационарных условиях и в морском транспорте. Обоснованы и рекомендованы композиции присадок к моторным маслам, установлены пределы их оптимальных концентраций.

Изучение моторных масел, опыт их применения, анализ сырьевых ресурсов и технологических возможностей Ферганского нефтеперерабатывающего завода показали, что современные технические требования к моторным маслам могут быть удовлетворены только при введении в хорошо очищенные базовые масла композиций присадок. В современных моторных маслах должно содержаться, по крайней мере, три типа присадок: антиокислитель, деэмульгатор и ингибитор коррозии.

При введении присадок в моторные масла наблюдается синергизм или антагонизм их действия. Эти явления были обнаружены при подборе присадок в пределах исследованных концентраций. Показано, что ионол – оптимальная антиокислительная присадка применительно к базовым маслам и условиям эксплуатации моторных масел. Рекомендованные присадки в

условиях эксплуатации обеспечивают надежную защиту металлических деталей моторы от коррозии. Гидроочистка повышает восприимчивость базовых масел к антиокислителю. Для высококачественных моторных масел, наряду с применением присадок, рекомендована, гидроочистка при выбранном режиме. Разработана методика определения кинетики срабатывания ионола в композициях моторных масел, которая позволяет дополнить данные об эффективности действия присадок, уточнить их оптимальные концентрации и прогнозировать срок службы моторных масел. Показано, что синергизм действия парных антиокислителей проявляется лишь в присутствии металлов. При введении композиций присадок в моторные масла наряду с синергизмом обнаружены аддитивность и антагонизм их действия. Рекомендованы композиции присадок к моторным маслам. Композиции применимы к базовым маслам, полученным из малосернистых и смеси сернистых нефтей. Разработаны конкретные составы масел из ферганских сернистых нефтей.

Производство нефтяного моторного масла с присадкой ТП–309972–74 включает следующие технологические процессы: атмосферно – вакуумную разгонку нефти с получением дистиллята фракции III при температуре вакуумной колонны: верх не выше 120°C; низ не выше 375°C.

Наилучшие результаты по содержанию серы в рафинате II турб 0,62% получены при коэффициенте преломления 1,4625–1,4635. Технологический режим отработан для масла, предназначенного для различных промышленных механизмов.

Остаточное давление, не выше 120 мм рт. ст.

Селективную очистку фенолом с получением рафината фракции III при следующих условиях:

- соотношение сырье : фенол, об. %: 1:2–3,5;
- температура в экстракционной колонне, °C: верх 50–90, низ 45–80.

Депарафинизация рафината фракции III проводится при следующих условиях:

- общее разбавление сырья растворителем, масс.% 1 : 2–4;
 - состав растворителя, об. %: МЭК – ацетон 40–50, толуол 60–50
- конечная температура охлаждения – минус 24–30°C.

Гидроочистка депарафинированного масла осуществляется при следующих условиях:

- объемная скорость не более, ч–1 2,0;
- расход водородсодержащего газа, не менее, м³/ м³ 5000;
- температура на выходе из печи, не ниже, °C 310.

Компаундирование. Процесс компаундирования заключается в смешении компонента фракции III с присадками при температуре 60–80°C до достижения однородности.

Контроль качества в ходе изготовления масла. Получаемые в ходе изготовления полуфабрикат и компонент масла должны отвечать следующим требованиям: - качество дистиллята фракции III:

- вязкость кинематическая, при 100°C, сСт 7,0–8,5
- температура вспышки, определяемая в закрытом сосуде, °C, не ниже 200
- цвет, определяемый на ЦНТ, ед. ЦНТ, не более 4,5

Качество рафинатов фракции III:

- коэффициент преломления, n_D^{50} , не более 1,4700
- цвет, ед. ЦНТ, не более 3,5
- содержание фенола, масс.%, не более 0,002

Качество депарафинированного масла фракции III:

- температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °C, не ниже 200
- температура застывания, не выше, °C 17

Качество компонента масла фракции III:

- температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °C, не ниже: 200
- цвет, ед. ЦНТ, не более: 3,0
- содержание механических примесей, масс.% Отсутствует
- содержание серы, масс.%, не более 0,8

Депарафинированное масло фракции III, выработанное по существующей технологии, складировалось в резервуаре и отличалось следующими качествами:

–вязкость кинематическая, сСт при 100°C	6,30
при 40°C	40,1
–цвет, ед ЦНТ	5,0
–содержание серы, масс.%	1,4

Масло подверглось гидроочистке при температуре 310–315°C, кратность водородсодержащих газов (ВСГ) – 501 : 1 м³/м³ сырья. Загрузка сырья – 10–12 м³/ч. Готовое масло складировалось. Общий объем наработки фракции III составил 250 т с содержанием серы 0,7 масс.%. Содержание серы снизилось с 1,4 до 0,76 масс.%, степень обессеривания составила 45%. Качество масла:

–вязкость кинематическая, сСт, при 100°C	6,03
при 40°C	39,65
–цвет, ед. ЦНТ	2,0
–содержание серы, масс.%	0,76

Качество остаточного компонента:

–вязкость кинематическая, сСт, при 100°C	17,61
при 40°C	211,74
–цвет, ед. ЦНТ	7,0
–содержание серы, масс.%	1,14

В результате исследования выработано моторное масло по всем показателям, соответствующие требованиям ГОСТа 9972–74. Показана возможность получения масла фракции III с содержанием серы 0,3 % при нужной загрузке и температуре на выходе из печи 310–315°C (10–12 м³/ч) из сернистых нефтей.

3. Исследование депрессорных свойств присадка

Разрешение проблемы получения низко застывающих смазочных масел осложняется тем, что лучшим сырьем для производства высокосортных масел являются нефти парафинистого основания, однако содержащиеся в масляных фракциях твердые углеводороды, обуславливают высокую температуру застывания масел.

В таблице 4 Приведены физические свойства твердых парафиновых углеводородов.

Таблица 4

Физические свойства твердых парафиновых углеводородов

Углеводороды	Формула	Температура °C		Углеводороды	Формула	Температура °C	
		кипе- ния	плав- ления			кипе- ния	плав- ления
Гексадекан (цетан)	$C_{16}H_{34}$	287	18,1	Триакоктан	$C_{30}H_{62}$	446,4	65,8
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	303	21,7	Генттриакоктан	$C_{31}H_{64}$	455,0	67,9
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	317,5	28,1	Дотриакоктан	$C_{32}H_{66}$	463,0	69,7
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	331,7	32,0	Тритриакоктан	$C_{33}H_{68}$	471,0	71,4
Эйкокан	$C_{20}H_{42}$	345,3	36,7	Тетратриа- коктан	$C_{34}H_{70}$	478,0	73,1
Генэйкокан	$C_{21}H_{44}$	355,1	40,5	Пентатриа- коктан	$C_{35}H_{72}$	486,0	74,7
Докован	$C_{22}H_{46}$	367,0	44,4	Гексатриа- коктан	$C_{36}H_{74}$	493,0	76,2
Трикозан	$C_{23}H_{48}$	373,3	47,6	Гептатриа- коктан	$C_{37}H_{76}$	500,0	77,7
Тетракозан	$C_{24}H_{50}$	389,2	50,9	Октатриа- коктан	$C_{38}H_{78}$	513,0	79,0

Пентоказан	$C_{25}H_{52}$	399,7	53,7	Нанатриа- контан	$C_{39}H_{80}$	52,0	80,3
Гексакозан	$C_{26}H_{54}$	409,7	56,4	Тетракоктан	$C_{40}H_{82}$	—	81,5
Гептакозан	$C_{27}H_{56}$	419,7	59,0	Пентакоктан	$C_{50}H_{102}$	—	93,0
Октакозан	$C_{28}H_{58}$	428,7	61,4	Гексакоктан	$C_{60}H_{122}$	—	98,5
Нонакозан	$C_{29}H_{60}$	437,7	63,7	Гептакоктан	$C_{70}H_{142}$	—	105,0

$C_{20}H_{42}$	$T_{пл}, ^\circ C$	$C_{26}H_{54}$	$T_{пл}, ^\circ$
Эйкозан	36,7	Гексакозан	C
2–метилнонадекан	18,3	13 – метилпентакозан	56,4
9,10–диметилоктадекан	5,5	11 – амилгенэйкозан	29,0
			9,1

$C_{43}H_{88}$	$T_{пл}, ^\circ C$
Тритетракоктан	85
22 – метилдотетракоктан	66,5

Известно, что глубокая депарафинизация приводит к частичному ухудшению некоторых качеств масла; уменьшению стабильности против окисления, увеличению склонности к негазообразованию, повышению маслянистости масел.

Следует отметить, что новое нефтяное и нефтегазоконденсатное сырье заметно отличается от старых, промышленно освоенных нефтей по химическому составу, преимущественно по содержанию парафиновых углеводородов. Они являются более тяжелыми высокопарафинистыми и высоковязкими, что снижает значительно выход целевых продуктов таких как бензин, керосин и т.д, и усложняет их переработку. Весьма актуальным в этом аспекте является принципиально новый подход к исследованию состава и свойств новых нефтей.

В связи с этим, большое значение приобретает получение низкозастывающих масел без удаления парафиновых углеводородов путем

добавления присадок, незначительная концентрация которых понижает температуру застывания, не ухудшая других качеств масел.

Радикально улучшить необходимые эксплуатационные свойства нефтяных энергетических масел, в частности, используемого в данной диссертационной работе в качестве объекта исследования моторного масла можно подбором и давлением в базовые масла достаточно глубокой очистки эффективных присадок, например, ионола 2,6–дитретичный бутилпаракрезол который завозится из–за рубежа. Добавление его в моторное масло в оптимальной концентрации 0,5% улучшало его антиокислительные свойства и понижало температуру застывания (рис.4.)

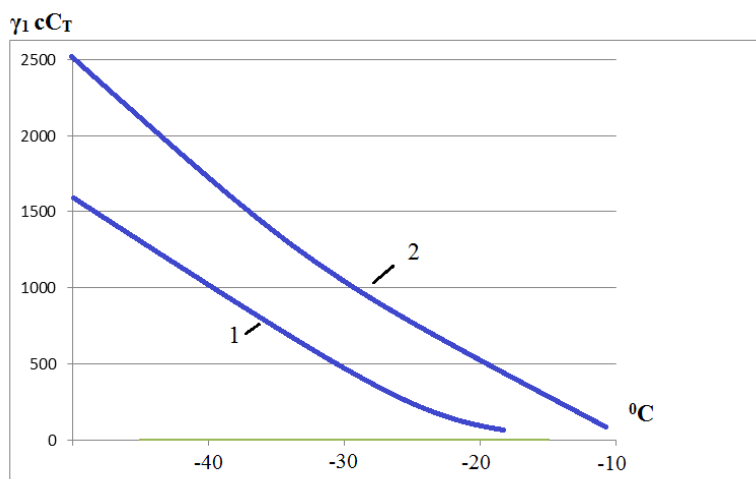


Рис.4. график изменения температуры застывания исходного моторного масла (1) и с добавкой присадки (2)

Длительные испытания на танкерах и других судах (в механизмах судовых парамоторных установок турбозубчатых агрегатах, подшипниках и др) опытных партий моторных масел подтвердили высокие эксплуатационные качества, что позволило организовать промышленное производство.

4. Механизм улучшения низкотемпературных свойств нефтяного масла

Нами проведены исследования действия депрессорных присадок на низкотемпературные свойства моторного масла ТП–22 СТУ 38.10.1821–2001 в лабораторных условиях. Депрессорная присадка вводилась в концентрации

0,5% масс. Смесь хорошо перемешивалась механической мешалкой. Температуру застывания определяли по вышеприведенной методике:

В таблице 5 приведены результаты исследований

Таблица 5

Действие депрессоров на моторные масла

Наименование	Объект исследования	Температура застывания исходного масла	Дисперсия температуры застывания при добавлении депрессорной присадки, °C
Натрий бензоат	Моторное масло	-15°C	-3°C

Из приведенных данных следует, что добавление депрессорной присадки практически не изменяет физико-химических свойств исследуемого масла, а только снижает температуру застывания, что является положительным моментом.

Несмотря на то, что выяснение механизма действия депрессоров занимает исследователей уже более 60 лет, до настоящего времени не существует единой точки зрения или единой теории, с помощью которой можно было бы объяснить или предсказать поведение того или иного химического соединения, используемого в качестве депрессора в нефтяных маслах.

В процессе исследований механизма действия депрессатора возникали различные теории, с помощью которых пытались объяснить процессы, происходящие в нефтепродуктах при понижении температуры. Наибольшую популярность среди них приобрели сольватационная и мицеллярная теории. Согласно мицеллярной теории смесь углеводородов (а именно такой смесью является нефтяное масла) представляли как сильно ассоциированную жидкость, в которой при ассоциации молекул образуются мицеллы. Зная, что реакции ассоциативного взаимодействия протекают только в растворе,

становится понятным, что процесс образования мицелл подразумевается происходящим при температуре выше температуры застывания углеводородной смеси. По мере понижения температуры происходит процесс иммобилизации большей части углеводородов, и система теряет свою подвижность. Сольватационная теория предусматривает взаимодействие кристаллов n-парафинов моторного масла с другими углеводородами, содержащимися в нефтяном масле. При понижении температуры из-за существующей разницы в температурах плавления парафинов с различной длиной углеродной цепи наиболее тяжелые из них начинают кристаллизоваться, и вокруг них за счет ориентации молекул жидкой фазы образуется сольватная оболочка, которая иммобилизует часть дисперсионной среды, и система теряет подвижность.

Несколько позже возникла теория, которая получила название кристаллизационной, согласно которой застывание нефтепродукт происходит из-за образования кристаллической фазы, которая возникает при понижении температуры. Образующиеся кристаллы при дальнейшем понижении температуры растут, слипаются между собой и образуют кристаллическую сетку в виде каркаса, в который втягивается жидкая фаза, в результате чего масло теряет подвижность. Вероятно, жизнеспособность последней теории можно объяснить ее большей универсальностью, так как она, объединив в себе основные положения обеих теорий, позволяет понять процессы, происходящие в нефтепродуктах при понижении температуры. Более того, при введении присадки в размеры кристаллов парафинов уменьшаются, а форма их часто изменяется, например от пластинчатой, с большой площадью поверхности, до игольчатой-с малой. Именно этим и можно объяснить влияние депрессора на понижение температуры застывания нефтепродукта. Действительно, пластинчатые кристаллы легче образуют каркас, чем игольчатые.

Немало споров было в литературе и по поводу того, что важнее: изменение формы и размера кристаллов парафинов нефтепродукта,

происходящее в результате введения в него депрессора, или то, что при этом изменяется поверхность кристалла парафина за счет взаимодействия с депрессором. Изменение поверхности кристаллов n-парафинов может происходить двумя путями – адсорбционным или путем сокристаллизации. Алифатический радикал, который находится в углеводородной среде растворителя, способствует тому, что вокруг кристалла вырастает как бы «щетина» алифатических цепей, препятствуя их росту и образованию пространственной сетки, в результате чего застывание нефтепродукта замедляется. Сторонники теории сокристаллизации депрессора с кристаллами n-парафинов, развитой еще в работах Черножукова Н.И. [5,6] считают, что действие депрессоров можно рассматривать происходящим как в объеме, так и на поверхности, причем при поверхностном действии частицы присадки являются центрами кристаллизации, при объемном – депрессор образует с n-парафинами смешанные кристаллы. По его мнению, молекулы присадки способны входить в состав растущих кристаллов парафина из-за наличия углеводородных цепей, длина которых соизмерима с длиной молекул твердых парафинов.

Моторное масло имеет сложный химический состав, являясь смесью высокомолекулярных углеводородов. Оно является растворителем и для твердых высокоплавких парафинов, входящих в состав масла, и для депрессора, которому надлежит влиять на кристаллы этих парафинов. Таким образом, эффективность действия депрессора будет зависеть и от состава исследуемого нефтепродукта (как бы природы растворителя), и от структуры присадки.

Таким образом при выборе депрессорной присадки к нефтяным маслам в настоящее время следует руководствоваться двумя основными факторами. Во-первых, способностью депрессора принимать участие в образовании ассоциированного комплекса и, во-вторых, соответствием растворимости в нем n-парафинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ)

1. На основании анализа отечественной и зарубежной литературы, а также данных Интернета составлен обстоятельный литературный обзор по присадкам различного назначения, уделено особое внимание депрессорным присадкам. Установлено, что практически все присадки зарубежного производства и завозятся к нам в качестве импорта.

В связи с этим депрессорные присадки на основе отечественной сырьевой базы является актуальным.

2. В качестве объекта исследования нами из широкого круга нефтепродуктов выбраны смазочные материалы – нефтяные масла, которые широко освоены на Ферганского нефтеперерабатывающем заводе, а именно моторные масла, область применения которых – смазывание и охлаждение подшипников, турбоагрегатов и гидравлических систем промышленных механизмов.

3. Для подбора высокоэффективных депрессаторов с целью получения нефтепродуктов с улучшенными низкотемпературными свойствами были проведены обширные экспериментальные работы, цель которых в выявлении снижения температуры застывания масел от добавки присадка и восприимчивости друг к другу.

4. Изучалось действие депрессорной присадка на низкотемпературные свойства моторного масла ТП–22 С ТУ 38.10.1821–2001 в лабораторных условиях при оптимальной концентрации 0,5% масс. Критерием оценки была температура застывания тщательно перемешанной смеси.

5. Установлено, что депрессорная свойства натрий бензоата -3°C . Изучалось влияние депрессатора на физико–химические свойства моторного масла. Было установлено, что введение натрий бензоат в моторное масло не изменяет его качества, а понижает только температуру застывания – с -15°C у моторного масла до -21°C , что является весьма положительном моментом. Приводится механизм действия депрессатора на низкотемпературные свойства нефтяного масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайдахмедов Ш.М. Развитие технологии производства смазочных масел в Узбекистане. Ташкент, ФАН, 2004, 112 с.
2. Сафиева Р.З. Физико – химия нефти. М., Химия, 1998, 448 с.
3. J/Wits. What of the years a head/ Industr. Lubric and thibol, 1992, V. 34, №6. p. 216-233.
4. О.И. Цветков, В.М. Школьников, Ш.К. Богданов, Р.И. Топорищева. Смазочные масла. Химия и технология топлив и масел. 1992. №10, с. 42-44.
5. С.Л. Плаксунова, Е.К. Иванова, Б.Р. Серебряков, В.М. Школьников. Синтетические смазочные масла. Химическая промышленность, 1993, №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, 1994, № 9, с. 31-34.
7. Справочник по триботехнике. Смазочные материалы, техника смазки, опоры шиностроения, ВКЛ, 1990, 414с.
8. И.Г. Фукс, С.Б. Шитлэев, Состав, свойства, и производства пластичных смазок. М., ГАНГ им. И.М. Губкина, 1992, 153 с.
9. В.Н. Эрих. Химия нефти и газа. М.Л. Химия, 1996, 324. 11.
10. Н.К. Надиров. Нефть: вчера сегодня завтра. Алма-Ата, наука, 1996, 280 с.
11. Влияние углеводородного состава на основные свойства масел. В кн. Г.И. Плазова и др. Производство нефтяных масел, М., Химия. 1996. с. 7-15.
12. Научно-технические достижения и передовой опыт в области рационального использования топлив и смазочных материалов. М., 1992, 52 с.
13. Химмотология пластичных смазок., Москва, 1994, 148 с.
14. К.К. Папок, Н.А. Рагозин, Словарь по топливом, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. М., Химия, 1995, 392 с.
15. И.Г. Фукс. Очистка нефтепродуктов. М., 1994, 150 с.

16. И.Г. Фукс, В.Л.Лашхи, О.Э. Гор. Улучшение качества товарных масел смешением нефтяных и синтетических компонентов. М., УНИИТЭНЕ\ТЕХИМ., 2000, 70 с.
17. Патент 4391322, 1992. МКИ⁴ о 01 № 33/00 с 01 № 21/00, нки 436164 (США).
18. И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, В.Л. Лашхи, Ш.М. Сайдахмедов. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов., М. Издательство Нефть и газ.,1996г.
19. И.Г. Фукс. Добавки к смазочным материалам, М.Химия, 1992, 248 с.
20. Д. Кламанн. Смазки и родственные группы. Свойства и применение (Международные стандарты). М. Химия, 1998. 488 с.
21. А.Б. Виппер, А.В. Вилянкин, Д.А. Гайснер. Масла и присадки. М. Химия, 1991.
22. М.А. Григорьев, Б.М. Бунаков, В.А. Долецкий. Качество моторного масла и надежность двигателей. М. Стандарт, 1991, 231 с.
23. Товарные нефтепродукты, свойства и применение. М., Химия, 1998, 472с.
24. В.Н. Пучков. Товарные нефтепродукты. Их свойства и применение. М., Химия, 1995.
25. К.К. Папок. Химмотология топлив и смазочных материалов. М., Воениздат, 1994.
26. А.Б. Виппер и др. Присадки к нефтяным маслам. М. Химия, 1994.
27. В.Д. Резников., Д.Г. Гошилников, Я.Г. Гильман. Влияние сульфонатных присадок на противоизносные свойства моторного масла. М., Двигателестроение, 2003. №2. С. 34-35.
28. Е.П. Евстарьев, Г.И. Шор, Е.А. Ивановки др. Химия и технология топлив и масел, 2006, № 10, с. 25-28.
29. Ю.С. Заславский, Р.Н. Заславский. Механизм действия присадок к маслам. М., Химия, 2006, 224.
30. А.С. Журба, Г.Г. Бурлака, В.А. Бугров. Эффективность производства

присадок к маслам. Киев. Наукова думка, 2007, 171с.

31. Б.П. Холодов, М.Ю. Фролов, М.Ю. Юнусов и др. Информационный сборник, М., ЦНИИТЭИМС, 2002, выл А, с. 11-12.

32. И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи, О.Э. Гор. Улучшение качества товарных масел смешением нефтяных и синтетических компонентов. М., ЦНИИТЭИМС, 2005, вып.4., с. 11-12.

33. Нефтепродукты: Методы испытаний. М., Стандартгаз, 2000, 980 с.

34. Нефтепродукты: Методы испытаний. М., Стандартгаз, 2001, 1 и 2-ой том, 416 с.

35. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа., М., Химия, 1995, 336 с.

36. Рудин М.Г. Справочник нефтепереработчика. Л., Химия, Ленинградское отделение, 1999, 463 с.

37. Химия нефти (справочное руководство), Л., М., Химия, 1990, 286 с.

38. Труды XV Мирового нефтяного конгресса. Китай, 1997.

39. Богомоллов П.М., Гайне А.А., Громова Б.В. Химия нефти и газа, М. Химия, 1996, 456 с.

40. Тешабаев З.А., Сайдахмедов Ш.М., Совместная переработка нефти и нефтегазоконденсатного сырья Узбекистана. Ташкент – Фергана, 1996, с. 57

41. Шраган С. Очистка масел фенолом., М., Гостоптехиздат, 1998, 65 с.

42. Нарметова Г.Р. Исследование состава газоконденсатов, нефтей и продуктов нефтепереработки различными физико – химическими методами. Тез. докл. Межд. конф. «Актуальные проблемы переработки нефти и перспективы производства смазочных масел в Узбекистане», Ташкент – Фергана, 1996, с. 56.

ПРИЛОЖЕНИЕ