

# НЕФТЕ ПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОСТИЖЕНИЯ  
И ПЕРЕДОВОЙ ОПЫТ

2013

Москва

12

ISSN 0233-5727



16+



[www.npnh.ru](http://www.npnh.ru)

# НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ 12. 2013

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРЕДОВОЙ ОПЫТ

Издается с 1966 г.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ СБОРНИК

Выходит 12 раз в год

## Главный редактор

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

## Зам. главного редактора:

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

## Редакционная коллегия:

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

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

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

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

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

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

Зарегистрирован в Государственном  
Комитете Российской Федерации  
по печати

Свидетельство о регистрации  
№ 016079 от 07.05.1997 г.

## Содержание

### Переработка нефти

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

### Нефтехимия

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

### Присадки и смазочные материалы

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

### Автоматизация и оборудование

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

## НОВАЯ АДГЕЗИОННАЯ ПРИСАДКА ДЛЯ БИТУМОВ ДОРОЖНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 1

Физико-химические характеристики адгезионной присадки «Адгезолин»

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

Таблица 2

Результаты лабораторных испытаний окисленного битума БИД 60/90

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



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

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

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

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

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



Рис. 2. Зависимость адгезии от содержания присадки

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

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

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

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

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

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

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

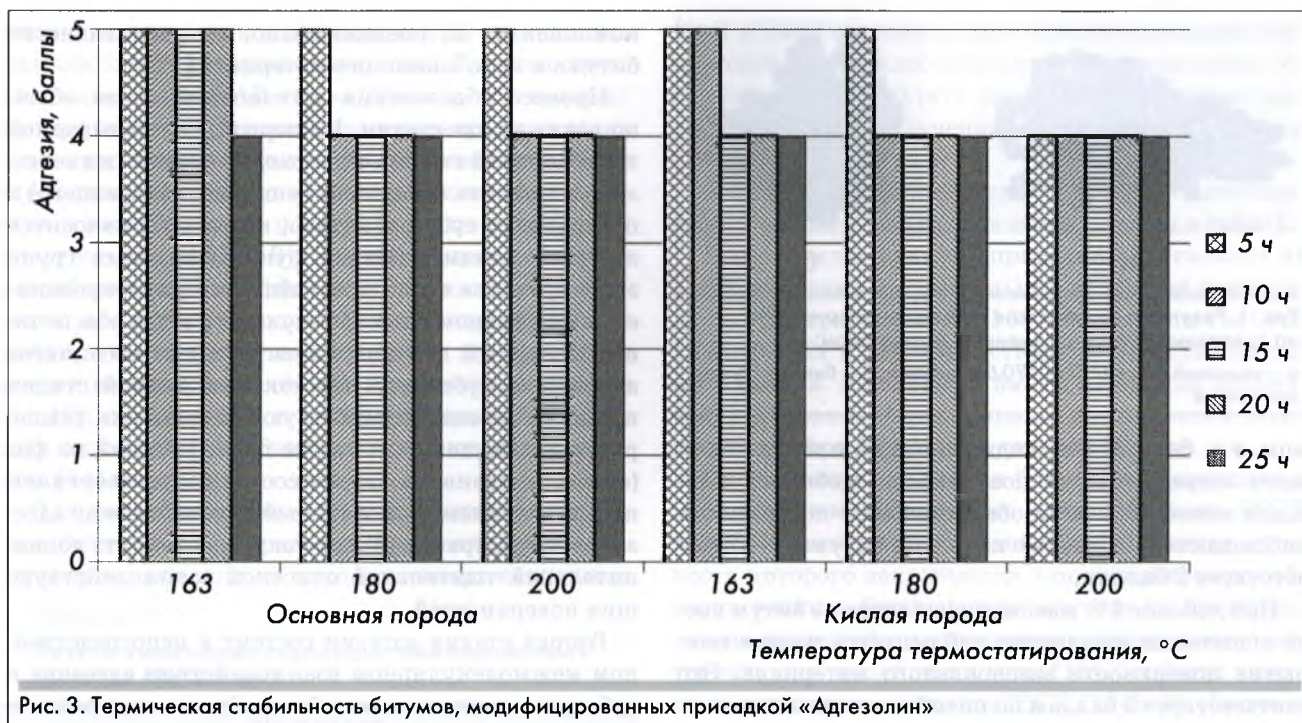


Рис. 3. Термическая стабильность битумов, модифицированных присадкой «Адгезолин»

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

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

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

#### ЛИТЕРАТУРА

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

4. <http://klarisa-ufa.ru/productions/prisadki/>
5. <http://nanosintez.kz/sites/default/files/Vliyanie%20na%20termostabilnost%20bituma.pdf>
6. [http://www2.starasphalt.com/additiv1A\\_engl.asp](http://www2.starasphalt.com/additiv1A_engl.asp)
7. Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисления битумов и модифицированные битумные материалы на их основе: Автореф. дис. докт. техн. наук. — Казань, 2005. — 41 с.
8. Фахретдинов П.С. Функционально замещённые N-[поли(алкиленокси)карбонилметил]-аммониевые соединения. Синтез, свойства и применение в нефтяной промышленности: Дис. канд. хим. наук. — Казань, 1997. — 290 с.
9. Фахретдинов П.С. Концепция неклассических катионных поверхностно-активных веществ // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. — М., 2007. — С. 483.
10. Курамшина О.И., Ширококов И.Б., Фахретдинов П.С., Голубев И.Ю. Изучение процесса мицеллообразования по результатам физико-химических исследований и методам молекулярной динамики // Вестник Удмуртского университета. — 2010. — Вып. 2. — С. 28-42.
11. А.с. 1361944 СССР — заявл. 1986 г.
12. Пат. 1531416 РФ — заявл. 1988 г.
13. Фахретдинов П.С. Деэмульгирующие свойства новых функциональнозамещённых имидазолиновых соединений / П.С. Фахретдинов, И.Ю. Голубев, Г.В. Романов, Р.Ф. Хамидуллин // Нефтегазовое дело [электронный ресурс]. Режим доступа — [http://www.ogbus.ru/authors/Fahretdinov/Fahretdinov\\_4.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Fahretdinov/Fahretdinov_4.pdf), свободный — проверено 3.11.10 — 2010. — 15 с.
14. Пат. 2221776 РФ — заявл. 2002 г.
15. ГОСТ 11508-76. Битумы нефтяные. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком.
16. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие.
17. [http://www.akzonobel.com/ua/system/Images/AkzoNobel\\_TB\\_AP\\_2010\\_Rus\\_tcm74-42314.pdf](http://www.akzonobel.com/ua/system/Images/AkzoNobel_TB_AP_2010_Rus_tcm74-42314.pdf)
18. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1988. — 464 с.