

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического
синтеза

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему **Разработка** **способа** **жидкофазного** **гидрирования**
высокомолекулярных нефтяных остатков

Студент

К.Ф.Байбакова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.х.н., доцент И.В.Цветкова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель
программы

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите

Заведующий
кафедрой

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕОРИИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОСТАТКОВ ..	5
1.1. Свойства и характеристика моторных масел.....	5
1.2. Эксплуатационные свойства смазочных масел	6
1.2.1. Вязкостные свойства масел	6
1.2.2. Устойчивость к окислению	6
1.2.3. Смазывающая способность	7
1.2.4. Низкотемпературные свойства	8
1.3. Изменение свойств масел в процессе эксплуатации.....	9
1.3.1. Отработанные моторные масла, способы регенерации и переработки.....	11
1.4. Способы регенерации высокомолекулярных нефтяных остатков во вторичные полезные продукты.....	23
1.4.1. Переработка отработанных масел с использованием детергента.....	23
1.4.2. Переработка отработанных моторных масел с помощью селективных растворителей	25
1.4.3. Переработка высокомолекулярных углеводородов методом каталитического крекинга.....	29
1.4.4. Модификация асфальтовых смесей отработанными моторными маслами и полимерными отходами	34
1.4.5. Анализ возможности применения отработанного масла в дорожных покрытиях 39	
ГЛАВА 2. МОДИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ	45
2.1 Характеристика проб.....	45
2.2 Исследование физико-химических свойств проб.....	47
2.3 Определение йодного числа исследуемых образцов	47
2.4 Отделение и модификация твердой фазы высокомолекулярных нефтяных остатков ..	50
2.4.1 Получение твердых сорбентов из высокомолекулярных нефтяных остатков ...	52
2.5 Модификация жидкой фазы высокомолекулярных нефтяных остатков	55
2.5.1 Жидкофазное гидрирование высокомолекулярных остатков.....	58
2.5.2 Методика приготовления скелетного Ni катализатора.....	58
2.5.3 Методика жидкофазного гидрирования высокомолекулярных нефтяных остатков на скелетном Ni катализаторе	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	63
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	64

ВВЕДЕНИЕ

По оценке специалистов ВНИИ по нефтепереработке, ежегодно только в России образуется около 500 тыс. тн тяжелых высокомолекулярных отходов, таких как отработанные моторные масла, промышленные масла и другие тяжелые остатки процессов нефтепереработки. Количество смазочных масел, собираемых ежегодно в Европе и США, так же очень велико, примерно 1,7-3,5 млн. тонн [1].

Актуальность работы заключается в том, что некоторая часть образованных отходов сегодня сжигается, другая часть направляется на утилизацию, но наибольшая часть отходов масел и других нефтяных остатков путем слива попадают в водоёмы и почву. Отработанное масло, которое отправляется на полигоны отходов без каких-либо обработок заметно производит негативное воздействие на окружающую среду. Эффект заметен по загрязнению водоемов водорослями. Тонкий слой нефтяных остатков на поверхности реки или озера может блокировать солнечный свет, нарушая подачу кислорода в водоём, и как следствие фотосинтез. Эти процессы приводят к чрезмерному росту микроорганизмов, фитопланктона и водорослей, которые используют отработанное масло как источник питания. Экология водоёма ухудшается, а также нарушается внутреннее равновесие водной экосистемы. Источниками таких загрязнений рек и водоемов является отработанное моторное масло, а также отходы растительных масел из жилых районов, и других тяжелых высокомолекулярных нефтяных остатков.

Утилизация высокомолекулярных нефтяных отходов становится жизнеспособной альтернативой в решении данных проблем, путем извлечения базовых компонентов из отработанного масла.

Объектом исследования являются высокомолекулярные нефтяные остатки, которые представляют собой сложную многокомпонентную систему соединений различных классов. «Основной составляющей являются гетероциклические соединения, масла, смолисто – асфальтеновые соединения,

так же могут присутствовать карбены и карбоиды. Наличие такого большого числа различных составляющих требует особые условия хранения, утилизации и регенерации» [2]. В качестве гетероатомов в основном преобладают сера, азот, кислород, а также металлы - ванадий, никель, железо, молибден и др.

В данной работе впервые рассматривается способ модификации высокомолекулярных нефтяных остатков методом прямой жидкофазной гидрогенизации.

«Согласно ГОСТ Р 55096-2012 метод прямой гидрогенизации позволят достичь следующих экологических преимуществ» [3]:

- эффективное извлечение загрязняющих веществ из отработанных моторных масел
- разрушение галогенированных и кислородосодержащих соединений
- получение на выходе чистой продукции
- образование полимерных и углеродосодержащих продуктов

Целью данной работы является – получение конечных продуктов из высокомолекулярных нефтяных остатков.

В данной работе представлены два направления переработки высокомолекулярных нефтяных остатков – выделение твердой и жидкой фазы многокомпонентной системы.

В соответствии с поставленной целью задачами данной работы являются:

1. Разделение нефтяных остатков на твердую и жидкую фазу
2. Проведение испытания на сорбционную способность полученных образцов
3. Исследование базовой жидкой фазы высокомолекулярных нефтяных остатков
4. Разработка способа жидкофазного гидрирования высокомолекулярных нефтяных остатков

В работе изучены и проанализированы литературные источники. Применены методы газохроматографического анализа, аналитические и физические методы.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕОРИИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОСТАТКОВ

1.1. Свойства и характеристика моторных масел

Моторными называют масла, применяемые для смазывания поршневых двигателей внутреннего сгорания. Масла в зависимости от назначения подразделяют на масла для бензиновых двигателей, дизелей и универсальные – используемые для обоих двигателей. По температурному диапазону работы моторные масла классифицируют на летние, зимние и всесезонные [4].

Согласно ГОСТ 17479.1-2015 моторные масла разделяют на классы и группы по назначениям и уровням эксплуатационных свойств [5]. Первая буква М – означает, что масло является моторным. Буквы А, Б, В, Г, Д, Е – подразделяют масла на эксплуатационные группы. В маркировке масел указаны: символ класса вязкости, степень форсирования двигателя и его тип.

Моторные масла состоят из базового масла и пакета присадок. Базовое масло представляет из себя дистиллятные компоненты различной вязкости, остаточные фракции, а также смесь дистиллятов и остаточных фракций или синтетических соединений. По химическому составу различают минеральные – полностью состоящие из масляных фракций нефти, полусинтетические и синтетические – созданные на основе диалкилароматических соединений, поли- α -олефинов, полиизобутиленов, полигликолеевых эфиров, гетероорганических соединений – галогензамещенных, сложных эфиров фосфорной кислоты или полиорганосилоксанов.

Моторное масло как важный элемент двигателя должно отвечать ряду требований: обладать моющими и диспергирующими свойствами к различным загрязнениям, высокой термоокислительной стабильностью, противоизносными свойствами. К маслам добавляют пакеты присадок: антидетонационные, антиокислительные, антикоррозионные, моющие и диспергирующие, антиобледенительные, противостатические, противоизносные, противозадирные и антипенные, депрессорные, вязкостные.

1.2. Эксплуатационные свойства смазочных масел

Основными эксплуатационными характеристиками нефтяных смазочных масел являются вязкостно – температурные свойства, устойчивость против окисления, смазывающая способность, низкотемпературные свойства.

1.2.1. Вязкостные свойства масел

Вязкость непосредственно связана с температурой кипения данной масляной фракцией, средней молекулярной массой, групповым составом фракции и строением углеводородов, входящих в состав данной фракции.

«По уровню вязкости масла можно разделить на маловязкие (3-4 мм²/с при 100⁰ С), средневязкие (4-6 мм²/с при 100⁰ С) и вязкие (8-96 мм²/с при 100⁰ С и выше). Основное влияние на значение абсолютной вязкости оказывают циклические углеводороды и их алкилпроизводные, так как их вязкость значительно выше чем парафиновых» [6].

При работе моторного масла в условиях высоких температур, важное значение имеют вязкостно – температурные свойства. Требуется, чтобы вязкость масла при уменьшении температуры не резко повышалась, т.е. чтобы кривая зависимости вязкости от температуры была по возможности более полой.

Для количественной оценки вязкостно – температурных свойств масел применяют два показателя: коэффициент вязкости и индекс вязкости. Коэффициент вязкости – это отношение кинематических вязкостей, измеренных при 40 и 100⁰С. Основной оценкой вязкостно – температурных свойств масел является индекс вязкости. Индекс вязкости – это широко используемый и принятый показатель изменения кинематической вязкости нефтепродукта при изменении температуры в пределах от 40⁰С до 100⁰С [7]. Индекс вязкости зависит от химического состава масляных фракций и глубины их очистки [8].

1.2.2. Устойчивость к окислению

Устойчивость к воздействию кислорода - один из важнейших качественных показателей масел. Моторные масла в рабочих условиях

подвергаются к воздействию различных факторов, ускоряющих окисление: высокая температура, каталитическое воздействие металлов, взаимодействие с воздухом и т.д.

На скорость окисления масел в большей степени влияют: температура, концентрация кислорода и окисляющих веществ, продолжительность воздействия каталитически активных металлов, содержание ингибиторов окисления. В нефтяных маслах содержатся как естественные (природные), так и искусственные (синтетические) ингибиторы. Естественные ингибиторы представлены гетероатомными соединениями: сернистые (сульфиды и дисульфиды), азотосодержащие (пиридины, хинолины), кислородосодержащие (фенолы). Для увеличения срока службы масел применяются антиокислительные присадки, наибольшей эффективностью обладают алкилфенолы с одной алкильной группой в пара – и двумя в орто – положении по отношению к гидроксильной группе. Примером таких соединений является Агидол – 2, продукт формальдегидной конденсации о – трет – бутил – п – крезола. «В моторных маслах применяются соединения, взаимодействующие с перекисями углеводородов, образующимися в процессе эксплуатации масел. К ним относятся дитиофосфаты металлов, присадка ВНИИНП – 354 (диалкилфенилдитиофосфат цинка). Так же применяются импортные дитиофосфаты: Lubrizol (США) – LZ 1395,1095, Ethyl (США) – Hitec 1655, 1656, BP, Adibis (Великобритания) – ADX – 301,306 , Mixoil (Италия) – MX 3102, 3103»[9].

1.2.3. Смазывающая способность

Смазывающей способностью масла определяется возможность создания равномерной пленки масла на поверхности трущихся материалов, толщина которого составляет 0,1 – 1,1 мк, т.е не превышает 50 – 500 молекулярных слоёв. Механизм действия такой смазки до конца не ясен. Но считается, что износ материалов в этом случае предотвращается по двум причинам. Первая – поверхностно – активные компоненты, входящие в состав масла (присадки) адсорбируются на поверхности металла и создают ориентированный в поле

металла тонкий слой органических молекул. Вторая причина – кислые компоненты масла вступая в химическое взаимодействие с металлической поверхностью, образуя вещества типа солей (мыл), которые и создают пограничный смазывающий слой.

Для улучшения смазывающих свойств масел к ним добавляются противоизносные и противозадирные присадки.

1.2.4. Низкотемпературные свойства

К маслам предъявляются жесткие требования по работоспособности (прокачке) при низких температурах. Данное требование в техническом плане контролируется температурой застывания. Величина температуры застывания масла зависит от присутствия в маслах твердых парафинов и церезинов. Твердые парафины и церезины при низких температурах кристаллизуются, при этом создается кристаллическая сетка, в которую попадают углеводороды и в итоге вся система теряет подвижность. Масло может потерять подвижность и в следствии других причин. Высокомолекулярные углеводороды при отрицательных температурах способны к ассоциации, что и является следствием увеличения вязкости.

Для улучшения низкотемпературных свойств в масла вводятся депрессоры, понижающие температуру застывания.

1.3. Изменение свойств масел в процессе эксплуатации

«В современных двигателях масла находятся в жестких и сложных условиях работы. Поэтому свойства масел изменяются в худшую сторону. Основными причинами изменения являются высокая температура и воздействие кислорода, вызывающие окислительную полимеризацию углеводородов. Окисление компонентов масла – сложный процесс, развитие которого определяется как условиями эксплуатации, так и химическим составом нефтяных масел» [10]. Первичными продуктами окисления являются гидроперекиси. Процесс развивается по радикально – цепному механизму, гидроперекиси далее разлагаются, превращаясь в другие кислородсодержащие соединения. Затем реакции окисления подвергаются остальные компоненты масла, часть продуктов окисления распадается с разрывом углеродной цепи. При этом развиваются реакции конденсации и окислительной полимеризации. «В результате протекания данного процесса в окисленном масле могут содержаться следующие продукты: низкомолекулярные и высокомолекулярные кислоты, оксикислоты, спирты, альдегиды, кетоны, фенолы и другие вещества. α – Оксикислоты конденсируются в лактоны и эстолиды. Окислительная полимеризация фенолов и других ароматических производных, конденсация альдегидов приводят к накоплению смол, асфальтенов, асфальтогеновых кислот и карбенов» [4].

Загрязнение водой моторного масла так же влияет на качество масла, состояние и износ двигателей, находящихся в эксплуатации. Содержание воды в моторном масле регулируется составом масла, физико-химическими свойствами, технологией производства и условиями хранения и использования. Вода попадает в моторное масло вследствие:

- поглощения влаги непосредственно из воздуха (масла гигроскопична),
- образования конденсата (влажный воздух, поступающий в масло из отсеков)

- теплообменного оборудования (коррозия или прохудившиеся теплообменники),
- процессов горения (сгорания топлива образует воду, которая может попасть в масло через изношенные кольца)
- процессов окисления (химической реакции)

Вода может побудить множество химических реакций, таких как гидролиз соединений и атомных видов, включая базовый запас масляных добавок и взвешенные загрязняющие вещества. В комбинации с кислородом, повышенной температурой и наличием металлов, вода, как известно, способствует окислению и образованию свободных радикалов и пероксидных соединений. Вода атакует присадки, такие как ингибиторы окисления, ингибиторы ржавчины, загущающие и базовые компоненты масла, образующего осадок. Содержание воды и осадков в моторном масле является значительным, так как может вызвать коррозию оборудования и последующие проблемы при переработке.

Органические соединения серы, содержащиеся в масле и вода так же способствуют образованию веществ ухудшающих свойства масел. Вода в растворенном виде или в виде эмульсий также вступает в реакцию, образуя кислоты, щелочи и другие вещества [11].

В процессе эксплуатации со временем происходит накопление продуктов износа двигателя (в основном соединения железа), которые являются катализаторами окислительных процессов, и другие загрязнения, попадающие в масло из окружающей среды.

Основным фактором, влияющим на старение масла, является его загрязнение, процесс старения моторного масла проходит по следующим направлениям:

- сложные химические процессы превращения углеводородов масла
- загрязнение продуктами сгорания
- загрязнение отработавшими присадками

- загрязнения продуктами износа двигателя и веществами, попавшими из окружающей среды

По данным многочисленных анализов типичное содержание примесей составляет 1-4 % от массы масла, по отдельным компонентам:

асфальтены	0,4-1,4 %
карбены и карбоиды	0,6-2 %
негорючие вещества	0,01-0,6 %

Все загрязнения постепенно накапливаются в масле в процессе эксплуатации и приводят к потере эксплуатационных свойств. В основном все показатели качества масла при его эксплуатации меняются.

Показатель вязкости увеличивается в результате испарения легких фракций, окисления компонентов и накопления продуктов неполного сгорания топлива. Снижается температура вспышки так как в масло попадает топливо. Увеличение такого показателя как коксуемость отражает накопление в отработанном масле продуктов окисления и неполного сгорания топлива. В отработанных маслах наблюдается наличие воды. Увеличение кислотного числа показывает степень окисления масла и разложения присадок [2].

В процессе эксплуатации в маслах увеличивается концентрация канцерогенных веществ, таких как бенз- α -пирен. Накопление составляет 0,1-1,0 мг/дм³ на 1000 км пробега. Полициклические арены с содержанием бензольных колец от 4 до 7-ми, входят в состав ингибирующим присадок в маслах. Могут содержать в своем составе гетероатомы, такие как кислород, азот и серу.

1.3.1. Отработанные моторные масла, способы регенерации и переработки

Отработанные (некондиционные) масла – это масла, которые проработали свой срок и утратили в процессе эксплуатации качество, установленное научно – технической документацией и слиты из системы двигателя.

Несмотря на изменение эксплуатационных свойств и ухудшения показателей качества масел, углеводородный состав масел изменяется незначительно.

Загрязняющие вещества масел содержат ненасыщенные и фенольные соединения, альдегиды, кислоты, добавки, металлы, лаковые отложения и другие асфальтеновые соединения, возникающие из наложения поверхностей подшипников и деструкции из базовых масел. Не смотря на примеси, большая часть базового масла в отработанном масле не изменена. Химический состав смазочного масла, как правило, сохраняется в больших количествах из-за высокой устойчивости тяжелых соединений, содержащихся в базовом масле. В таблице №1 приведен состав отработанного масла.

Таблица №1 – Состав отработанного масла [10].

Органическая часть	Продукты окисления (карбены, асфальтены и смолы)	10 – 20 %
	Неизменившаяся углеводородная часть масла	73 – 83,3 %
	Топливо	0,1 – 0,5 %
	Присадки	0,5 %
Минеральная часть	Вода	0,5 – 3 %
	Продукты износа и примеси	0,5 – 4 %

Существуют различные технологические методы восстановления отработанных масел, в зависимости от их загрязнения применяют: как отстаивание, так и такие сложные физико – химические процессы. Методы регенерации отработанных масел можно разделить на физические, химические и комбинированные.

Физические методы используются для удаления механических загрязнений (пыли, песка, углеродистых отложений, смол, частиц металла и

воды,) отработанных масел. К данному методу относятся такие способы регенерации как: отстаивание, сепарация, фильтрация, промывка водой.

Отстой ОММ от механических примесей и воды – первая операция в процессе регенерации. Основан на разделении частиц их силой тяжести, при размерах частиц 0,05 – 10 мк осаднение протекает по закону Стокса:

$$w_0 = \frac{d^2}{18} \gamma_1 - \gamma_2 \frac{1}{\eta}$$

Скорость осаднения выше, при более высоких значениях диаметра и удельного веса, и меньшего значения вязкости. Для уменьшения вязкости ОМ их подогревают до температуры не более 80 °С, так как при более высоких температурах происходит вскипание капель воды или вспенивание масла. Отстаивание ОМ не всегда является эффективным и большинство примесей остаются во взвешенном состоянии. В основном это относится к ОМ бензиновых и дизельных двигателей из – за содержания диспергирующих присадок, но и к другим маслам, содержащим взвешенные примеси (коллоидный уголь, алюминиевая пудра)

Сепарация (центрифугирование) применяется для повышения эффективности и ускорения процесса отстоя. Под влиянием центробежных сил наблюдается расслоение масла: нижний слой – это наиболее тяжелые примеси, следующий слой образован водой, а третий – представляет собой очищенное масло. Скорость центрифугирования зависит от вязкости масла, на эффективности сепарации сказывается время пребывания и скорость центрифугирования.

Фильтрация применяется для разделения отработанного масла от механических примесей или отбеливающих глин. На производительность и эффективность процесса фильтрации оказывает наличие в масле воды. Например, бумажный фильтр может поглощать воду, и тогда фильтр может потерять структуру и перестать фильтровать масло.

Промывка водой осуществляется для удаления кислых продуктов, а также мыл, солей органических кислот. На промывку существенное влияние

оказывает температура масла. Ниже 60 °С затрудняется отделение масла от воды, а при более высоких температурах шлам находящийся в отработанных маслах может растворяться в них.

К физико-химическим методам относятся коагуляция и адсорбция, к химическим – сернокислотная и щелочная очистка [11].

При анализе технологий регенерации и переработки ОММ были выявлены следующие тенденции:

- переход от сернокислотной и щелочной очистки к вакуумной технологии и гидрированию
- область применения экстракции масляных фракций растворителями или же газами в сверхкритических условиях представляет все больший интерес
- при очистке ОММ наиболее перспективным методом является ультрафильтрация

Базовые масла являются одними из самых ценных компонентов составляющей сырой нефти. В то время как многие фракции сырой нефти, такие как бензиновая, керосиновая и дизельное топливо сгорают в двигателях, смазочные базовые масла могут быть восстановлены и по качеству равными или даже лучше, чем свежие масла, используя наиболее подходящий процесс восстановления, например, такой как гидроочистка. Хотя существуют и другие процессы, такие как обработка глиноземом и растворителями.

Процессы экстракции растворителями достигаются концентрированием путем селективного извлечения ароматических соединений. Тем не менее, при этом также удаляются ценные продукты от общего количества смазочного масла в отработанное масло. В процессе гидроочистки, вместо этого, преобразует ароматику в насыщенные углеводороды, следовательно, поддерживая самый высокий выход базой части добычи нефти среди всех процессов переработки. Процесс повторного экстрагирования, рассматривается многими экспертами отрасли как лучшая технология по сравнению с гидроочисткой для восстановления и регенерации базовых масел. Такие

достижения могут быть достигнуты только за счет постоянной работы на протяжении многих лет

В целях достижения наилучших технологии путем гидроочистки, должны быть сделаны еще несколько шагов для улучшений. Основной задачей в гидроочистке отработанного масла является то, что очень трудно поддерживать операции без частых замен катализатора. Некоторые перерабатывающие заводы имеют «защитные слои» для работы в качестве «жертвенных» реакторов к основному реактору. Эти защитные слои, как правило последние, работают от одного до трех месяцев на максимум перед подключением к другому реактору защитного слоя. Имея дополнительный защитный слой, реакторы увеличивают капитальные вложения, а также требуют дорогого обслуживания.

Ввод реальных данных с точным анализом сырья и производительностью каждого каскада реакторов три-в-линию позволила настроить модели для различных особенностей катализатора и блока реакторов. Модель обессеривания / дезактивации позволяет операторам оптимизировать температуру в каждом реакторе для того чтобы достигнуть оптимальной работы для 3-х защитных слоёв. Это также помогает сбалансировать уровень дезактивации катализаторов для достижения одинакового пробега для всех трех последовательных реакторов.

Количество металлов является показателем загрязнения, отложенных на катализаторе, что снижает его активность. Сопоставления активности катализатора действительны только для одного реактора.

Производительность катализатора для каждого реактора служит руководством, чтобы помочь спрогнозировать особенности продукта.

Загрязнение металлами катализатора в процессе гидроочистки отработанных масел составляет 8,9% через 172 дня эксплуатации. Сохранение серы (количество оставшейся серы в масле) для реактора колеблется между 65% и 85%.

Все способы регенерации – переработки отработанных масел являются привлекательными с точки зрения прибыльности. Как считается, для строительства и эксплуатации перерабатывающего завода необходимо иметь достаточное количество используемого нефтяного сырья для поставок на завод без перерыва. По данным Американского нефтяного института требуется минимальный годовой объем 20 тысяч тонн сырья для того чтобы получать разумную прибыль. Чем больше мощность установки, тем меньше капитальных затрат требуется на тонну отработанного масла.

Как и с капитальными затратами по сравнению с мощностью, норма доходности гораздо больше для больших объёмов. Возврат на завод в размере 165 000 тонн в год в размере 422 долл. США (долл. США) и базовое масло в размере 1265 долл. США (долл. США) составляет около 90%, тогда как для 40 000 тонн установок для того же отработанного масла и базового масла оно составляет около 45% цены на нефть.

Стоимость рабочей силы является одним из основных факторов в операционных затратах. Однако стоимость рабочей силы не выше мощности завода, так как завод принимает такое же количество людей, чтобы эксплуатировать завод, будь то 40 000 тонн или 165 000 тонн. Это уникально для небольшого перерабатывающего завода по сравнению с более крупными заводами по производству базовых чистых масел. Это основная причина того, что норма прибыли для завода с более высокой производительностью больше. Поэтому рекомендуется максимизировать мощности установок до тех пор, пока объем разнообразного сырья позволяет это. Другие факторы в операционных затратах включают коммунальные услуги, такие как электричество, природный газ, охлаждающая вода, водород для катализаторов. Базовые масла, полученные из отработанных масел – очень важный ресурс, который не следует тратить на сжигание в качестве топлива. С использованием самых передовых технологий, таких как переработка по технологии гидроочистки, может быть восстановлено с таким же качеством или даже лучше, чем базовое масло, полученное из сырой нефти.

Благодаря передовым технологиям, процесс повторной переработки является не только очень эффективным и надежным способом восстановления одного из важнейших природных ресурсов, но и предоставляет очень привлекательные возможности для бизнеса [12].

Патентный поиск по классификации C10 G45/00 – гидрообработка углеводородных масел приведен в таблице №2

Таблица 2 – Патентный поиск

Номер и название патента	Суть изобретения
1	2

«№2481387

Улучшенный способ гидроконверсии тяжелых масел посредством систем с псевдооживленным слоем» [13].

«Изобретение относится к способу гидроконверсии тяжелого масла, выбираемого из сырой нефти, тяжелой сырой нефти, битумов из битуминозных песков, остатков перегонки, тяжелых фракций перегонки, деасфальтированных остатков перегонки, растительных масел, масел, полученных из угля и горючих сланцев, масел, полученных термическим разложением отходов, полимеров, биомассы, включающий направление тяжелого масла в зону гидроконверсии, осуществляемой в одном или более реакторов с псевдооживленным слоем, в которые вводят водород, в присутствии подходящего гетерогенного нанесенного катализатора гидрирования, выполненного из носителя и активной фазы, состоящей из смеси сульфидов, один из которых получен из металла, принадлежащего группе VIB, а по меньшей мере еще один получен из металла, принадлежащего группе VIII, а также подходящего катализатора гидрирования, представляющего собой катализатор на основе сульфида Mo или W, нанодиспергированный в указанном тяжелом масле, и направление потока, поступающего из зоны гидроконверсии, в зону разделения, в которой отделенную жидкую фракцию, содержащую нанодисперсный катализатор, направляют рециклом в реактор(ы) с псевдооживленным слоем.

Продолжение таблицы 2

1	2
	<p>Технический результат - высокая степень гидродеазотирования и гидрообессеривания, увеличение выхода дизельной фракции» [13].</p>
<p>«№2472583 Шариковый катализатор для гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления» [14].</p>	<p>«Изобретение относится к катализаторам гидроочистки. Описан шариковый катализатор для гидроочистки нефтяных фракций, состоящий из носителя-оксида алюминия, активных компонентов - соединений молибдена, никеля или кобальта в виде оксидов и/или сульфидов и, возможно, дополнительно цеолита Y в водородной форме, представляющий собой гранулы сферической или эллиптической формы, характеризующийся тем, что гранулы катализатора имеют насыпную плотность от 0,4 до 0,5 г/мл и с объемом пор не менее 1,2 мл/г. Описан способ приготовления указанного выше катализатора, включающий пептизацию исходного порошка - источника оксида алюминия водным раствором органической кислоты с получением псевдозоля, формовку полученного псевдозоля в растворе аммиака, сушку и прокачивание носителя с последующим внесением в него активных компонентов, с возможным введением цеолита Y в водородной форме, сушку и прокачивание катализатора в токе воздуха, причем в качестве исходного порошка источника оксида алюминия, используют слабоокристаллизованный псевдобемит, на пептизацию его берут водный раствор органической кислоты с концентрацией 1-15 мас.%, а грануляцию (формовку) осуществляют методом капельной формовки при</p>

Продолжение таблицы 2

1	2
	<p>соотношении твердое: жидкое в псевдозоле не менее 1:2 и значения pH аммиачного раствора не менее 11,0. Технический результат - повышение активности, селективности и стабильности катализатора» [14].</p>
<p>«№2376059 Способ и катализатор гидроконверсии тяжелого углеводородного исходного сырья» [15].</p>	<p>«Настоящее изобретение относится к способу и композиции катализатора, используемого в способе гидропереработки тяжелого углеводородного исходного сырья. Описана композиция катализатора, подходящая для использования при гидроконверсии тяжелого углеводородного исходного сырья, при этом упомянутая композиция катализатора включает: компонент на основе металла из группы VIB; компонент на основе металла из группы VIII; компонент на основе фосфора; и материал носителя, включающий оксид алюминия, где упомянутый материал носителя характеризуется средним диаметром пор в диапазоне от 100 ангстремов до 140 ангстремов, шириной распределения пор по размерам, меньшей 33 ангстремов, и объемом пор, по меньшей мере, равным 0,7 см³/г, где менее 5 процентов упомянутого объема пор в упомянутом материале носителя составляют поры упомянутого материала носителя, превышающие 210 ангстремов, и материал носителя включает в себя менее чем 3 мас.% диоксида кремния. Также описан способ гидропереработки тяжелого углеводородного исходного сырья, при этом упомянутый способ включает стадии: контактирования упомянутого</p>

Продолжение таблицы 2

1	2
	<p>тяжелого углеводородного исходного сырья в подходящих условиях гидропереработки с указанным выше катализатором, где упомянутый катализатор является эффективным при гидроконверсии, по меньшей мере, части упомянутого тяжелого углеводородного исходного сырья с получением более легких углеводородов. Также описана композиция, подходящая для использования в качестве компонента материала носителя на основе оксида алюминия или композиции катализатора, предназначенная для использования при гидроконверсии тяжелого углеводородного исходного сырья, при этом упомянутая композиция включает: оксид алюминия, способный обеспечивать получение упомянутого материала носителя на основе оксида алюминия, имеющего поры, характеризующиеся средним диаметром пор в диапазоне от 100 ангстремов до 140 ангстремов, шириной распределения пор по размерам, меньшей приблизительно 33 ангстремов, объемом пор, по меньшей мере, равным 0,75 см³/г, где менее 5 процентов упомянутого объема пор составляют упомянутые поры, имеющие диаметр пор, превышающий 210 ангстремов, и где материал носителя включает в себя менее чем 3 мас.% диоксида кремния. Технический результат - каталитические композиции, обладающие улучшенной каталитической активностью и стабильностью в отношении гидроконверсии тяжелого углеводородного исходного сырья» [15].</p>

Продолжение таблицы 2

1	2
<p>«№2615766 Каталитическая система и способ полной гидропереработки тяжелых нефтей» [16].</p>	<p>«Изобретение относится к катализаторам и способу гидрообработки тяжелой нефти. Каталитическая система включает в себя: катализатор, с гидрирующей способностью с диаметром частиц менее 20 мкм. Катализатор, с крекирующей способностью с диаметром частиц не более 5 мм. Данную систему можно использовать при гидрообработке тяжелой нефти. Что дает возможность полной переработки остатков перегонки без образования побочных продуктов или полупродуктов (кокса, легких бензинов, VGO) с высокими степенями конверсии» [16].</p>

1.4. Способы регенерации высокомолекулярных нефтяных остатков во вторичные полезные продукты

1.4.1. Переработка отработанных масел с использованием детергента

В данном методе рассматривается утилизация отработанных моторных масел, обработанных уксусной кислотой [17]. Был разработан процесс утилизации, который в конечном итоге привел к сопоставимым результатам с некоторыми традиционными методами. Это дает отработанному маслу потенциал для повторного использования в двигателях автомобилей после добавления необходимых присадок. Преимущество использования уксусной кислоты заключается в том, что она не реагирует или реагирует лишь слегка с базовыми компонентами моторного масла. Процесс регенерации осуществляется при комнатной температуре. Показано, что базовые масла и присадки масел слабо подвержены воздействию уксусной кислоты. После добавления 0,8% уксусной кислоты в отработанное масло, образовавшиеся два слоя были разделены, прозрачное масло темно-красного цвета и черный темный осадок в нижней части колбы. Базовые масла, полученные в результате применения других методов регенерации, сопоставлены с результатами работы. Сравнение показало, что отработанное масло, полученное путем обработки безводной уксусной кислотой, сопоставимо с отработанными маслами, полученными другими традиционными методами

Для проведения эксперимента были собраны смазочные масла из подержанных автомобилей, которые находились в эксплуатации от 3000 до 3500 км. Эти масла собирали в емкостях по 20 л каждый, после чего после смешивания вручную встряхивая в течение 15 мин их делили на более мелкие контейнеры по 5 литров.

Процесс утилизации начался с удаления загрязнения из используемого моторного масла. Ледяную уксусную кислоту смешивают с отработанным моторным маслом в соотношении 0,8 мл уксусной кислоты и 10 мл отработанного моторного масла. За этим последовало перемешивание в закрытом контейнере при комнатных условиях (комнатная температура и

давление) в течение одного часа. Смесь оставляли на 24 часа при комнатных условиях, а затем подвергали центрифугированию на один час, чтобы отделить базовое масло от загрязнителей. Затем отделенное базовое масло смешивали с каолинитом в соотношении 1 мл масла к 4 г каолинита. Каолинит был добавлен, для удаления темного цвета и запаха, которые являются результатом окисления некоторых компонентов в масле. Это достигается путем нагрева до температуры чуть выше 250 °С, после чего следует центрифугирование в течение 30 минут. Этот процесс произвел желтое чистое базовое масло и количество осадка очень близко к исходной массе используемого каолинита плюс 5 мас. %.

Исследование показало, что использованное моторное масло может быть переработано с помощью ледяной уксусной кислоты. Этот метод производит базовое масло, сопоставимое с тем, которое производится традиционными методами. Оптимальными условиями утилизации использованного моторного масла являются комнатная температура и атмосферное давление. Процесс переработки прост, так как требует только смешивания при комнатной температуре, оседания, центрифугирования и, наконец, смешивания с каолинитом. Базового масла, произведенного по данной методике сопоставимо по качеству с другими методами. Кроме того, он имеет потенциал, чтобы быть использован в двигателях автомобилей после добавления необходимых присадок. Ледяная уксусная кислота практически не реагирует с базовыми компонентами, в отличие от серной кислоты, но активно реагирует на окисленные компоненты и другие примеси. Это ясно показывает, что уксусная кислота не влияет на структуру базового масла. Кроме того, это наиболее выгодно при переработке отработанного масла с использованием уксусной кислоты. Этот новый процесс переработки отработанного моторного масла не выделяет ядовитых газов, как диоксид серы в атмосферу. Кроме того, безводная уксусная кислота оказывает меньше негативного влияния на технологическое оборудование по сравнению с серной кислотой. Низкое количество добавок может потребоваться для базисного масла, переработанного уксусной

кислотно-глинистой методом из-за его низкой реактивности с использованным маслом.

Для выхода этого процесса на коммерческую стадию необходимы дальнейшие исследования. Однако, в то время как многие переменные были изучены в этом исследовании, есть много других, которые нуждаются в исследовании, такие как температура, давление, время оседания, смешивания, скорость центрифугирования и тип адсорбента

1.4.2. Переработка отработанных моторных масел с помощью селективных растворителей

Рассмотрена экстракция смазочных масел из отработанного смазочного масла с использованием новой смеси экстрагентов и активированного адсорбента – глинозема. Активность смесей: толуол, бутанол и метанол - (А), толуола, бутанола и этанола - (Б) и толуола, бутанола и изопропанола - (С) была оценена экспериментально. Смесь (С) проанализирована в пропорции растворителя от 1: 1 до 1:3. Полученные результаты подтверждают, что растворяющая смесь (А) оказалась наиболее эффективной для удаления осадка. Максимальный процент удаления осадка увеличивается с увеличением соотношения растворителя и масла [18].

Измерены и физические свойства отработанного масла. Результаты показывают изменение свойств и имеют высокую эффективность.

Наиболее важной нефтяной фракцией является смазочное масло, которое используется в широких сферах деятельности. Смазочные масла используются для уменьшения трения между поверхностями движущихся частей. После окисления, большинство примесей образуется в масле, при его применении в двигателях внутреннего сгорания. Это загрязнение содержит ненасыщенные и фенольные соединения, альдегиды, кислоты, добавки, металлы, лаковые отложения и другие асфальтеновые соединения, возникающие из наложения поверхностей подшипников и деструкции из базовых масел. Не смотря на примеси, большая часть базового масла в отработанном масле не изменена.

Химический состав смазочного масла, как правило, сохраняется в больших количествах из-за высокой устойчивости тяжелых соединений, содержащихся в базовом масле.

Различные методы были предложены для регенерации отработанных масел. В ходе переработки, химические, физические и механические примеси удаляются следующими процессами: перегонка, экстракция кислотами, обработка глиноземом и гидрогенизация. Эти процессы дают разные выходы и продукты. Выделение растворителем с последующей адсорбцией - это более эффективные процессы утилизации отработанных смазочных масел. Это в основном привлекательная более чистая технология. Выбранный растворитель должно иметь максимальную растворимость для базового масла и минимум для углеводородных добавок. Затем растворитель восстанавливается перегонкой. Также изучаются различные параметры, т.е. доля растворителя в масле, условия экстракции и вид растворителей.

Используемое масло подвергают фильтрации для очищения. Это было выполнено с помощью воронки с фильтровальной бумагой, помещенной в нее, и вакуумным насосом. 100 мл отработанного масла смешивают со смесью, состоящей из 100 мл толуола, 100 мл бутанола и 100 мл метанола в закрытой колбе. Смесью в колбе поместили на магнитную мешалку и перемешивали в течение часа. Затем его оставляли стоять в течение 24 ч. Для очистки поверхности масляного слоя, содержащий растворители и масла переносят в роторный испаритель для отделения растворителей из регенерированного смазочного масла. Разделенные фазы нефти затем смешивают с активированным глиноземом в соотношении 1:5 глинозем.

Глинозем был добавлен для удаления темного цвета. Тот же метод был использован для толуола, бутанола и этанола, а также для толуола, бутанола и изопропанола. Тот же метод работает для толуола, 1-бутанола и изопропанола, в соотношении масла 1:2 и 1:3

Отработанное масло представляет собой смесь продуктов сгорания, таких как вода, топливо, пыль с дорог, металл износа и продуктов окисления, которые

формируют комплексы и органические кислоты. Скрытая теплота испарения - это количество сил Ван-дер-Ваальса, которые удерживают молекулы вместе. Важное экспериментальное измерение растворителя повторной очистки процесс экстракции обычно представлены количеством осадка удаленного из отработанного масла. Это может быть выражен как процент удаления осадка (ПУО), которая является массовым содержанием удаленного осадка в г/100 г масла.

Экспериментальные результаты показывают, что больше влияния для возможности удаления осадка растворителей смесей: А, Б и С, установлено, что из смеси удаляется максимум процентов (52%), затем смесь Б (36,7%) и смесь С удалено меньше всех процентов (18,9%).

Влияние соотношения растворитель-масло на процент осадка и удаление растворителя при температуре 25 °С. Понятно, что по мере увеличения соотношения растворитель масла, максимальное удаление шлама и рафината масло уменьшается. Это потому, что по мере того как масло к пропорциям растворителя увеличивается и сродство, и взаимная растворимость масла в растворителе увеличивается. Чем больше процент удаления шлама, тем большая эффективность повторного экстрагирования масла, эти процессы дешевле, чем стадии переработки, такие как вакуумная дистилляция и этапы переработки адсорбцией глиноземом или гидрообработкой. Установлено, что результаты по соотношению растворителя масла 1:3 идеальны.

После обработки глинозема для удаления взвеси, понятно, что происходит снижение потерь масла и приращение в отделении осадка. Это связано с тем, что адсорбент активнее рафината зависит от способности адсорбента для селективного удаления смолистых соединений, содержащих серу, ненасыщенные, полициклические ароматические соединения.

Способность адсорбции иона глинозема возникает от кислотно-щелочные поверхностные гидроксильные группы. Протонирование и депротонирование из этих поверхностных гидроксильных групп влияет на поверхность окиси для

того чтобы выхватить электрический заряд повышая адсорбцию. Катионный и анионный обмен происходит на кислоте и основании гидроксильных участков.

Хотя активированный глинозем улучшает цвет масла. Физический способ переработки нефти с адсорбентом поверхностный феномен в зависимости от специфического сходства адсорбента и адсорбата рассеянный в отработанном моторном масле. Это может быть заметно, что свойства обработанного масла с активированным глиноземом имеет самое лучшее представление.

Обработанное масло с экстрактом растворителя и активированным глиноземом был проанализирован согласно стандартному методу. Для определения плотности, содержания углерода, зольности, температуры застывания, содержания воды, содержания серы, вязкости и общего кислотного числа.

Понятно, что плотность масла выше, чем для обработанных масел. Это за счет наличия осадка и более высокого процента сернистых соединений. Для отработанного масла, температура застывания ниже, по сравнению с этим рафинированным маслом. Смазочное масло и способ его переработки, особенно депарафинизация значительно влияет на температуру застывания. Все измеряемые свойства были улучшены до разумных значений, таких как содержание воды, содержание золы, содержание углерода, содержание серы. Значение зольность отражает наличие металлических примесей, которые были уменьшены на 89,5% в случае смеси растворителей, а в рафинате масла, показывает удаление солей. Кислотное число также уменьшается из-за органических, неорганических кислот, эфиры, фенольные соединения, лактоны и смолы были отделены соответствующим образом.

Результаты также показывают, что измерение вязкости показало дало более высокие значения улучшения после процесса переработки. Это связано с возможными преобразованиями из возможных примесей в отработанных маслах. В наблюдениях вызвало заинтересованность использования масла в качестве теплоносителя или передачи тепла, оно должно быть способно поддерживать адекватную текучесть при высокой температуре стенки.

Содержание серы снижено с 0,82 мас.% для отработанного масла до 0.64, 0.67, 0.66 мас.% для растворителя смеси А,Б и С соответственно, свойства рафинированного масла имеют самое лучшее представление.

Хорошими показателями являются растворимость и диэлектрические постоянные параметры растворителя.

Растворитель смеси (А) имеет максимальную эффективность для удаления осадка. Удаление осадка увеличивается по мере увеличения коэффициента растворитель: масла увеличивается до 3:1.

1.4.3. Переработка высокомолекулярных углеводородов методом каталитического крекинга

В лабораторных испытаниях на матричной основе была проверена возможность химической переработки отходов углеводородных фракций, например, полимеров отходов или смазочных масел в каталитическом крекинге [19]. Линейные α -олефины были использованы в качестве модельных соединений, имитирующих продукты отходов термического крекинга полиолефинов в жидкой фракции подходят для тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) как стандарт нефтяного сырья для жидкофазного каталитического крекинга (ЖКК) и промышленных отходов. Отфильтрованные отработанные автомобильные масла были проверены как возможное сырьё каталитического крекинга для химической переработки. Стандартный катализатор для жидкофазного каталитического крекинга использовался в испытаниях на микроактивность при 525°C, время введения 40 с и соотношение катализатор/подача 4,76 г/г. В результате добавления олефиновой фракции в гидрогенизированное сырьё вакуумного газойля отрицательного эффекта при коксовании не наблюдалось. Аналогичным образом, использование термически/каталитически предварительно очищенной фракции в экспериментальной-установки для очистки отходов промышленных полипропиленов показал хорошие возможности химической переработки отходов полиолефинов в процессе жидкофазного каталитического крекинга в газы и бензиновые фракции. Каталитический крекинг отработанного

автомобильного масла увеличило конверсию в газы и бензин с небольшим увеличением газовой фазы после длительного использования этого масла. Результаты показали хорошую возможность химической переработки отходов полимеров и отработанных смазочных масел по технологии жидкофазного каталитического крекинга в газы и бензин.

Отходы углеводородов представляет серьезную проблему в повседневной жизни. Наибольшее количество отработанных углеводородов составляют в основном отходы пластмасс, а также использованные смазочные масла. Эти отходы поступают из сырой нефти, и даже если оба они могут быть использованы для производства энергии путем сжигания, лучшим способом их переработки должна быть переработка в материалы или в химические реагенты. Полимерные отходы можно рассматривать как потенциальный источник химических веществ и энергии. Разработаны различные методы утилизации полимерных отходов. Одним из наиболее привлекательных способов является химическая рециркуляция, которая преобразует отходы полимеров в основные мономеры или нефтехимические вещества. Около 60-70% отходов полимерных материалов состоят из полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), которые не могут быть легко преобразованы в мономеры. Для химической переработки отходов полимеров может применяться термический или каталитический метод, при помощи которого длинные алкильные цепи полимеров разбиваются на смеси легких углеводородов. Одним из наиболее подходящих химических рециркуляций использованных полиолефинов является процесс жидкого каталитического крекинга, который может преобразовать отходы полиолефинов непосредственно в фракции легких олефинов и моторных топлив. Основная проблема-это состояние полиолефиновых отходов – они доступны в виде более или менее крупных кусков или в виде порошка – все как твердых веществ, которые не могут быть просто добавлены, как сырьё жидкофазного каталитического крекинга – гидрогенизированный вакуумный газойль. Лучшим способом введения подачи полиолефина в процесс ЖКК является присоединение термически деполимеризованных полимеров в жидком

состоянии к основному жидкофазного каталитического крекинга – сырью-гидрогенизированному вакуумному газойлю. Исследования в этой области направлены на использование твердокислотных катализаторов в качестве натуральных или синтетических цеолитов. К основным типам реакторов, используемых для лабораторной каталитической деполимеризации, относятся серийные реакторы, но известны примеры реакторов проточного типа. Многие эксперименты проводились в тепловых балансах со смесями около 10 мас. % катализатора с пластиками. Лучшую модель дает моделирование в лаборатории в кипящем слое реактора. В качестве гетерогенных катализаторов, применяют различные мезопористые кислотные катализаторы, так и обычные аморфные алюмосиликаты и различные мезопористые молекулярные сита – цеолиты типов, ZSM-5, а также мезопористых молекулярных сит типа MCM-41, и другие ЖКК катализаторов были так же протестированы. Как правило, каталитическая деполимеризация осуществляется над кислотными катализаторами в атмосфере азота или другого инертного газа. Следовательно, продукты крекинга сильно не насыщены, а катализаторы деактивированы из-за коксования. Продукты крекинга - полиолефины содержат преимущественно линейные и разветвленные ненасыщенные и алкановые молекулы и ароматические вещества. Олефины в сырье являются основной различаются такое сырьё для ЖКК и стандартное сырьё для жидкофазного каталитического крекинга, представлены тяжелые вакуумные газойли. Статья посвящена изучению процессов переработки жидких и твердых отходов углеводородов – в основном отходов пластмасс и отработанных смазочных масел – в процессах каталитического крекинга переработки нефтяных фракций - жидкофазного каталитического крекинга в основном для фракции газов и моторного топлива – бензина.

В данном методе изучено влияние добавок модельных соединений, представляющих примеры термически деполимеризованного полиэтилена. В качестве модельных соединений использовались α -олефины C_6-C_{24} чистыми и 10% – ными добавками к стандартному жидкофазного каталитического

крекинга -сырью-гидрогенизированным вакуумным газойлем. Испытания проводились в условиях испытания микроактивности при температуре 525°C. При обработке длинных α -олефинов повышаются общие значения микроактивности-конверсии в газы и бензин. В качестве промышленного примера полимерных отходов изучен жидкий продукт термического разложения полипропиленовых отходов в процессе. В качестве сырья, представляющего собой отработанные масла, было испытано использованное смазочное масло от дизельного двигателя.

Для лабораторных исследований каталитического крекинга был использован тест на микроактивность. Условия реакции: температура: 525°C

Вес катализатора: 4.00 \pm 0.005 г Время введения: 40 с Катализатор/сырьё: 4.76 г/г. Общий расход азота: 30 мл/мин

Жидкие продукты конденсировали при температуре 0°C. Жидкие и газообразные продукты реакционных испытаний микроактивности анализировались методом газовой хроматографии.

Из ГХ-анализа видно, что спектры жидких продуктов во всех случаях практически одинаковы; только состав жидкого продукта с температурой кипения свыше 343°C в случае чистого ЛАО -18 проще. Аналогичным образом, ГХ-спектры газообразных продуктов конверсии стандартов были в основном такими же, как и в случае конверсии чистых, различия были в количественном составе. Микроактивность (МА – преобразование сырья в газообразные продукты и жидкость увеличивается после добавления чистых олефиновых молекул и фракций в стандарт. Увеличение микроактивности вполне логично для 1-олефинов по сравнению с тяжелым вакуумным газойлем, потому что линейные олефины, как правило, легче, чем тяжелый газойль. Для них можно предположить, что значение микроактивности должно быть 100 %, потому что сырьё имеет точки кипения при 216 °C. но, как видно из рис. 3, еще в процессе каталитического крекинга также углеводороды с температурой кипения свыше 216°C (С 12) были созданы путем конденсации и ароматизации реакции (МА = 88.4). Увеличение длины цепи олефинов - от 6 до 10 активность даже немного

снизилась, но по-прежнему выше, чем у чистого тяжелого газойля. Для чистых олефинов C_{18} и C_{18-24} значение микроактивности увеличилось с 82,5 для сырья тяжелого газойля до 97. Для продукта термической предварительной обработки полипропиленовых отходов микроактивность достигает значение 90 для чистого ПП-БСВ фракции и 84,2 на 10% этой фракции в тяжелый газойль. Как правило, смеси 10% всех этих олефинов со стандартного тяжелого газойля увеличили активность до 85-90 по сравнению с 82,6 для чистого. Там не наблюдалось увеличения выхода водорода в качестве индикатора коксования и нет большого образования кокса после преобразования смеси 10% линейных 1-олефинов со стандартным тяжелым газойлем ни в случае их использования в качестве чистого сырья. Содержание кокса для испытанных смесей составляло, как правило, 1,5-1,7 мас. % по сравнению с 1,9 мас.% для чистого.

Состав газов C_2-C_5 (соотношения олефина: парафина) практически не изменилось. Потому что масло содержит большее количество различных металлов, мы проверили влияние возможного отравления катализатора крекинга после преобразования большого количества отработанного масла. Для проверки возможного влияния конверсии большого количества отработанного масла мы повторили эксперимент на микроактивность со свежим сырьём – чистым отработанным маслом над теми же катализаторами. Результаты показывают, что после более чем 30 экспериментов фильтр после фильтрации отработанного масла, был практически такой же, может быть, только немного уменьшился. Также состав газообразных продуктов, имеет большее соотношение олефина/парафина при C_2 и C_3 и большее значение изо- C_4 /н- C_4 по сравнению с чистым, не изменился с номером эксперимента. Количество кокса было во время всех повторных экспериментов около 1,40 %мас., ниже 1,86 %мас. в газойле. Только одно значение выросло за эксперименты – газовый фактор. Объяснение может заключаться в увеличении количества отложений металлов из отработанных автомобильных масел с увеличением количества отработанных масел. Но надо понимать, что в практических технологических

условиях отработанные масла могут представлять лишь несколько % мас. от общего количества сырья на основе газойля.

Испытания микроактивности каталитического крекинга олефиновых соединений и фракций, представляющих собой модельные соединения термического крекинга отходов полимеров в жидкой форме, пригодной в качестве примеси к стандартному сырью крекинга, показали положительный эффект от крекинговой активности бензина и газов с отрицательным эффектом коксования. Точно так же было показано, что можно обрабатывать отработанные автомобильные масла в процессе крекинга малыми добавками к базовому сырью – газойля и преобразовывать его в газы и топливо. Даже если бы вышеуказанные успешные испытания проводились с использованием 10% добавок 1-олефинов или термически разложенного пластика и чистого отработанного масла, в реальных условиях такое сырьё могло бы содержать лишь несколько мас. % отходов нефти или ненасыщенные продукты предкрекинговых полимеров и возможных негативных воздействий в процессе крекинга кажется незначительным. Обработка предварительных крекинговых отходов полиолефинов, а также отработанных масел в крекинг представляет собой привлекательную возможность химической переработки таких отходов углеводородов в олефиновые мономеры и бензин.

1.4.4. Модификация асфальтовых смесей отработанными моторными маслами и полимерными отходами

Асфальтовое связующее исследовали в сочетании с одним типом резиновой крошки. Асфальтовая смесь типа ПГ 64-22 на основе системы суперпрочного асфальтового покрытия [20].

Перекрытно реагирующий материал представляет собой криогенную обработанную фракцию из смешанного источника отходов шин. Размер частиц был меньше, чем сетка № 30, и больше, чем сетка № 40, в соответствии с американской стандартной системой.

Собранные использованные моторные масла были испытаны на наличие бензола, толуола, этилбензола и ксиленов, и было подтверждено, что

используемые отработанные масла в текущих экспериментах имеет меньше ароматических углеводородов, что разрешено агентством по охране окружающей среды Соединенных Штатов. Максимальные уровни загрязняющих веществ во время экспериментов выщелачивания, а также от испытываемых образцов воздуха над взаимодействием проведенных в лаборатории.

Исследование взаимодействия проводилось в 1 галлонные банки, и нагревании, с контроллером и с длинным температурным зондом (12 дюймов) использовали для нагрева материала. Количество материала контролируется как 10% или 20% от исходного вес асфальта связующего в выбранных взаимодействиях. Процент отработанных масел варьировался от 3% до 9% от конечного веса связующего. Были проведены взаимодействия в течение 120 минут при одной из двух разных температур (160 и 190 ° C) и одной скорости смешивания (30 Гц) для каждой используемой температуры.

Образцы были взяты через 2, 30 и 120 минут времени взаимодействия и при температуре -12 ° C, для предотвращения нежелательных реакций. Все взаимодействия в этом исследовании проводились в контролируемой атмосфере газообразного азота для предотвращения любого окисления. Было принято конкретное кодирование образцов в текущей работе, начиная с асфальтового типа, затем по температуре взаимодействия, скорости взаимодействия, проценту отработанных масел, и, наконец, процент материала.

Жидкая фаза была экстрагирована путем удаления нерастворенных частиц реагирующего материала из матриц. В этом отношении требуемое количество нагревали до 165 ° C и осушали через сетку № 200 (75 мкм) при температуре 165 ° C в течение 25 минут. Выделенная жидкая фаза хранилась при минус 12°С немедленно, чтобы предотвратить любые нежелательные реакции.

Испытание на вязкость использовалась для чистых модифицированных образцов асфальта и их жидкой фазы. Так же проводилось измерение температуры образца. Одноточечный тест проводили на всех

модифицированных образцах асфальта перед разделением жидкой фазы при 64 °С и 10 град /сек с параллельными пластинами диаметром 25 мм. Тестирование температуры проводили в жидкой фазе модифицированного асфальта при температуре от 10 °С до 70 °С с шагом 6 °С. Пластины диаметром 25 мм были использованы для испытания. Зазор между пластинами для образцов ПРМ был выбран равным 2 мм, что является минимальным размером зазора, который не влияет на результаты из-за присутствия частицы материала. Для образцов без реагирующего материала и для жидкой фазы зазор был выбран равным 1 мм. Для всех испытаний, которые проводились при температуре ниже 45 °С с использованием пластин диаметром 8 мм, выбирался размер зазора 2 мм независимо от типа образца.

Процедура подготовки образца асфальта для испытаний на углубление была адаптирована. Приготовление тонкой пленки жидкой фазы реагирующего материала связано с использованием стеклянной поверхности скольжения, которая была покрыта высокотемпературной устойчивой лентой. Прямоугольное окно размером 1.5x0.5 "(38.1x12.7 мм) было сделано внутри термостойкой ленты.

После этого нагревали до 160 °С и выливали в квадратное окно на термостойкой ленте. Чтобы иметь гладкую поверхность, стеклянную подложку, покрытую реагирующим материалом, помещали в печь при 160 °С в течение 5 минут. После этого стеклянную подложку охлаждали до комнатной температуры. Диапазоны толщины пленки контролировались в пределах 550-600 мкм, чтобы гарантировать, что измеренные значения твердости и модуля упругости не зависят от субстрата стекла. Процедура микроиндентирования: в приведенной работе индентор использовался для испытаний на углубление. Испытания на отступы проводили с использованием сферического наконечника из сплава карбида вольфрама диаметром 2 мм, который соответствует стандарту ИСМ 14577-3. Все тесты отступов проводились в режиме управления нагрузкой.

Конфигурация нагрузки отступа была запрограммирована на то, чтобы начать с постоянной скорости загрузки с последующим периодом удержания при максимальной нагрузке и заканчивая скоростью разгрузки, аналогичной загрузке. Максимальная нагрузка составляла 5 мН. Время загрузки и разгрузки составляло 20 секунд. Время выдержки при максимальной нагрузке составляло 60 секунд, чтобы минимизировать вязкое воздействие на разгрузочную часть материала.

Все испытания проводили при температуре окружающей среды. Для каждого образца для определения твердости и модуля упругости проводилось не менее 5 углублений. Минимальное расстояние между двумя углублениями составляло 6 мм, чтобы избежать набегания и укупоривания для последовательных углублений, а также для соответствия рекомендациям, для которых требуется расстояние не менее 6 отступающих радиусов от предыдущей точки отступа. В примере метод Оливера и Фарра был использован для анализа данных теста вдавливания. Метод Оливера и Фарра не только учитывает кривизну в данных разгрузки, но также обеспечивает физически обоснованный подход для определения глубины углубления для использования в сочетании с формой индентора чтобы установить контактную область при пиковой нагрузке. Анализ начинается с определения приведенного модуля, который учитывает эффекты нежесткий индентор по положению нагрузки-вдавливанию следующим образом.

Комбинированное использование 10% реагирующего материала и 3% отработанных масел имело эффект плато как для значений, склонными к незначительному ухудшению в конце времени взаимодействия (120 минут). При такой температуре взаимодействия (160°C) и с использованием скорости взаимодействия среды (30 Гц) преобладающее поведение наблюдается при набухании частиц ПРМ с низкомолекулярными фракциями из асфальта и/или масла, что приводит к незначительному усилению. С другой стороны, добавление отработанного масла только к асфальту привело к нарушению непрерывных трехмерных ассоциаций асфальта, что привело к наблюдаемому

ухудшению для образца, модифицированного только 3% отработанными маслами.

Заметную разницу можно увидеть в увеличении обоих реологических параметров для образца с 20% реагирующего материала; это связано с набуханием и уменьшением расстояния частиц. Кроме того, для образца с 20% реагирующего материала и 9% отработанного масла ухудшение может наблюдаться после 30 минут времени взаимодействия по обоим реологическим параметрам и продолжается до конца времени взаимодействия (120 минут). Это может произойти из-за увеличенного количества отработанного масла (9%), что значительно нарушило непрерывные трехмерные ассоциации асфальта, даже при наличии 20% реагирующего материала. Такое поведение серьезное ухудшение во многом проявляется в образце с только 9% отработанного масла.

Отличительное поведение можно увидеть для образцов с 10% реагирующего материала и 3% отработанного масла. Непрерывное повышение наряду с временем взаимодействия. Подобные улучшения, с более высокой степенью, можно увидеть только для образца с 10% реагирующего материала. При таком сочетании умеренной температуры взаимодействия (190°C) и скорости перемешивания (30 Гц) взаимодействие реагирующего материала предполагает не только набухание, но и возникновение процессов девулканизации, приводящих к выделению компонентов в жидкую фазу асфальта. В результате усовершенствований в структуре сети или отработанное масло, или нет. С другой стороны, использование 3% отработанного масла привело только к ухудшению в результате нарушения структуры сети асфальта, как объяснялось ранее.

Исследовался эффект добавления отработанного масла в свежую асфальтовую смесь и реагирующего материала при различных условиях взаимодействия [21]. Были исследованы изменения в макро- и микромеханические свойства модифицированных асфальтов. Было установлено, что использование отработанного масла только как модификаторов к асфальту сильно ухудшает макро и микро механические

свойства связующего, поскольку отработанные масла разрушают асфальтовые межмолекулярные ассоциации и внутреннюю структуру сети, в отсутствие реагирующего материала. Объединение реагирующего материала с отработанными маслами в качестве модификаторов для асфальта имел лучшие результаты для более низких процентов модификаторов по сравнению с более высоким процентом. Лучший баланс между легкими молекулярными фракциями, поглощаемыми реагирующим материалом из асфальта и компенсированными количествами отработанных масел, было достигнуто, используя комбинацию 10% реагирующего материала и 3% отработанного масла в качестве модификаторов к связующему, использование низкой температуры взаимодействия (160°C)

Для синтеза модифицированного асфальта было недостаточно для эффективного развития внутренней сетевой структуры модифицированного асфальта, что приводит к улучшению как макро-, так и микромеханических свойства модифицированного асфальта. Основываясь на исследовательской работе, предполагается, что отработанное масло будет использоваться в модификации асфальта, должно составлять менее 3%, и его следует сочетать с не менее 10% реагирующего материала. Предложенные условия синтеза представляют собой взаимодействие при температуре 190°C и скорость взаимодействия 30 Гц в течение периода и 120 [22].

1.4.5. Анализ возможности применения отработанного масла в дорожных покрытиях

После долгих лет воздействия транспортных нагрузок и изменения климата, дорога разрушится и уменьшится эффективность связующего [23]. Отличительной особенностью покрытия является то, что после окончания его срока службы, поверхности дорожного покрытия может дробиться и перерабатываться, который известен как восстановленное асфальтовое покрытие (ВАП). Этот процесс рецикла может проходить через «восстановление». Обычно восстановленное асфальтовое покрытие добавляют в асфальтовые смеси от 10% до 60% от общей массы смеси. Более высокое

содержание его в смеси может значительно увеличить жесткость смеси. Тем не менее, слишком большое количество может снизить качество смесей. Поэтому, через восстановление старого асфальтового покрытия в частности можно улучшить свойства связующего для того чтобы восстановить первоначальное отношение асфальтенов к маальтенам и компенсировать эффект затвердевания. Это должно обеспечить достаточное количество связующего покрытия на новые объемы от старой асфальтовой смеси для производства покрытий с постоянными свойствами. Асфальтены-это твердые, трудноразрушаемые компоненты, не подверженные окислению, тогда как маальтены являются жидким, маслянистым и смолистым по внешнему виду.

Экономическое рост напрямую влияет на коммерческую деятельность и улучшение дорожной сети в стране. Такая ситуация может привести к увеличению числа автомобилей на дорогах.

Например, в Малайзии существует в общей сложности 22 миллиона зарегистрированных транспортных средств, которые могут внести свой вклад в отходы моторного масла (ОММ), которые могут привести к загрязнению окружающей среды при неправильной утилизации или вторичной переработки. Как правило, к моторным маслам также относят, масло смазочное, трансмиссионное и моторное масло. Станции технического обслуживания и заводы с тяжелой техникой рассматриваются как первичные источники, которые генерируют ОММ. Если сброс отработанного моторного масла не будет хорошо контролироваться или утилизироваться, это повлияет на человеческое здоровье, гидросферу и загрязнение почвы. Согласно предыдущим исследованиям, достаточно немного отработанного моторного масла, чтобы испортить миллионы литров пресной воды. Наблюдается цветовое различие между свежим маслом и отработанным моторным маслом. Свежее масло имеет золотой и полупрозрачный цвет, а после процесса нагрева двигателя, масло становится черным и непрозрачным. В дополнение к моторному маслу, также много источников пищевого масла, которое также можно переработать, и оно также обладает потенциалом, чтобы быть

использованным в качестве добавки в асфальтобетонные смеси. Это масло перерабатывается из источников, которые варьируются в зависимости от географического положения, таких как соевое масло и растительное масло в Соединенных Штатах, животные жиры из Китая, масла канולי и рапса в Англии, рапсовое масло и подсолнечное масло в Европе, пальмовое масло в Малайзии и животные жиры в Канаде. США является крупнейшим производителем ОРМ в 10 млн тонн в год, в то время как Тайвань производит самую низкую долю ОРМ в 70 000 тонн в год. В Малайзии пальмовое масло используется как пищевое масло из-за его низкой стоимости переработки и высокой доступности местных ресурсов по сравнению с зарубежными странами. Отходы пищевого масла является продуктами жарки при высоких температурах, которые обычно поставляются из пищевой промышленности, ресторанов, гостиниц и резиденций. Эти продукты обычно обрабатываются и сбрасываются в реки.

Отработанное масло может быть использовано в дорожном покрытии как в жидкой форме, так и в капсулах.

Масло смешивается со связующим, чтобы изменить связывающие характеристики. Обычно отработанное масло смешивают со связующим, прежде чем его смешивают с асфальтовой смесью.

Существует также метод, при котором масло добавляется непосредственно в восстановленное асфальтовое покрытие для улучшения характеристики асфальтобетонной смеси. Чтобы оценить влияние отработанного масла в связующем, изучают свойства старения смеси при определенных температурах.

Между тем, форма — капсул-это инновация, созданная для того, чтобы смягчить, сократить сопротивление скольжению путем применения восстановителя. Капсула была изготовлена как оболочка, с наружным слоем и внутренним-встроенным пористым сердечником куда встроен восстановитель. Оболочка твердая, но непроницаемая. Оболочка изготовлена из частиц цемента

типа И 52.5 Р, скрепленных жидкой эпоксидной смолой и отвердителя (триэтилентетрамин) с массовой долей 10,7%.

Отработанные масла заметно влияют на свойства связующего вещества. Проницаемость, температура размягчения, вязкость и тест на реометре динамическом сдвиговом часто использовалось для оценки связующего. Проницаемость и точка размягчения определяет твердость и мягкость связующего. В этом испытании, игла диаметром в 1 мм была загружена с весом в 100 г, а расстояние, на которое она опускается через 5 с в битумный образец, выдержанный при температуре 25°C. Согласно данным максимальная разница между самым высоким и самым низким показанием для группы проникновения 50-149 должна быть 4. Между тем, для точки размягчения не должна отличаться более чем на 1°C в противном случае испытание нужно повторить. Эти испытания были значительными для классификации битума на основе диапазонов проницаемости.

Исследователь утверждал, что отработанное растительное масло оказывают наибольшее влияние на проницаемость и значение точки размягчения при добавлении в подогреваемое восстановленное асфальтовое покрытие. Около 9 - 11% растительного масла было взято для восстановления устаревших образцов в возрасте от незначительных до целевых 40/60 проницаемости связующего.

Связующий компонент марки 80/100 нагревался в печи, для получения выдержанных образцов. Для старой связующей группы битумных образцов 50/60 нужен 1%, для группы 40/50 требуется 3 - 4% и для группы 30/40 требуется 4 – 5% в качестве оптимального ОРМ для достижения исходного значения проницаемости 80/100. Провели непрерывное нагревание битума 80/100 и создали выдержанный связующий со значением проницаемости около 45дм. Этот связующий нужен для восстановления ОРМ 3% - 4% для того, чтобы обеспечить свойства сопоставимые с оригинальным битумом 80/100. Между тем, значение проницаемости стареющего образца с автомагистрали с длиной 6,3 мм, требуется приблизительно 20% от ОММ до

удовлетворительного значения для битума целевого сорта 60/70. Было показано, что добавление 10% ОММ на искусственно состаренные битумы со значением проницаемости 31 дм способствовали повышению целевого класса проницаемости 80/100. Очевидно видно, что диапазон восстановления, используемого для компенсации эффекта старения, зависит от твердости состаренного связующего и целевого связующего.

Более низкое значение проницаемости, требует более высокого количества отработанного масла для того чтобы достигнуть связывающих характеристик.

Как правило, необходимо 1 - 10% из ОММ для того чтобы восстановить искусственный связующий и 10% - 25% для состаренного образца Испытание вязкости проводится для определения способности к прокачке, нанесению покрытий и размещению асфальтового связующего. Температура смешения и уплотнения может быть получена из графика вязкости. Единицей вязкости является Паскаль секундах (Па *с.) Показания вязкости измеряли с интервалом в одну минуту в общей сложности три минуты. Провели испытания вязкости в соответствии с АСТМ Д4402 при температуре 135 °С для измерения работоспособности. В связующее 40/50 класса проницаемости добавляются различные проценты ОРМ по сравнению с первоначальным уровнем проницаемости битума 80/100. Состаренный битум имеет более высокое значение вязкости, в то время как добавление 4% ОРМ в класс проницаемости битума 40/50 достигает почти такой же вязкости, как и оригинальный битум. Как сказано в литературе, восстановитель должен иметь более низкую вязкость для того чтобы обеспечить достаточное покрытие состаренного связующего для объединения и повышения работоспособности. Увеличение содержания масла и температуры снизило вязкость образцов.

Воздействие ОММ и ОРМ обычно оказывают как негативное, так и хорошее влияние на асфальт. Соответствующее количество отработанного масла зависит от состава материала состаренной смеси. Высокая жесткость смеси также требует большого количества отработанного масла. При холодном

смешивании, было сообщено о том, что на производительность повлияли такие факторы, как стабильность, прочность и ослабление связи между агрегатом и связующим устройством. Однако, при горячем смешении где масло было интегрировано в восстановленное асфальтовое покрытие, наблюдалось снижение жесткости и, следовательно, повышенная устойчивость к растрескиванию. Температура, количество отработанного масла и восстановленного асфальтового покрытия оказывают влияние на эксплуатационные свойства. Таким образом, эти факторы являются интересными, и полезным в дальнейших исследованиях.

ГЛАВА 2. МОДИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

2.1 Характеристика проб

В таблице 3 приведены реагенты, используемые в данной работе

Таблица 3 – Используемые реагенты

№ п/п	Наименование	Плотность при 20 °С	Температура кипения
1	Нефтяной сольвент	не менее 0,860 г/см ³	вспышки, определяемая в открытом тигле, не ниже 25-27°С
2	Этиловый спирт (C ₂ H ₅ OH)	0,789 г/см ³	78,37 °С
3	Соляная кислота (HCl)конц.	1,18 г/см ³	108 °С
4	Йодид калия (KI)	3,12 г/см ³	1 330 °С
5	Тиосульфат натрия (Na ₂ S ₂ O ₃)	1,67 г/см ³	100 °С
6	Изопропиловый спирт	0,785 г/см ³	80 °С
7	Гидразин гидрат	1,03 г/см ³	100 - 120 °С
8	Калиевая щелочь (KOH)	-	-
9	Сплав Ni-Al (50%)	-	-
11	Карбонат натрия (Na ₂ CO ₃)	-	-
12	Силикат натрия (Na ₂ O(SiO ₂) _n)	-	-

В качестве высокомолекулярных нефтяных остатков исследовались:

- отработанные моторные масла
- тяжелые кубовые остатки процессов нефтепереработки

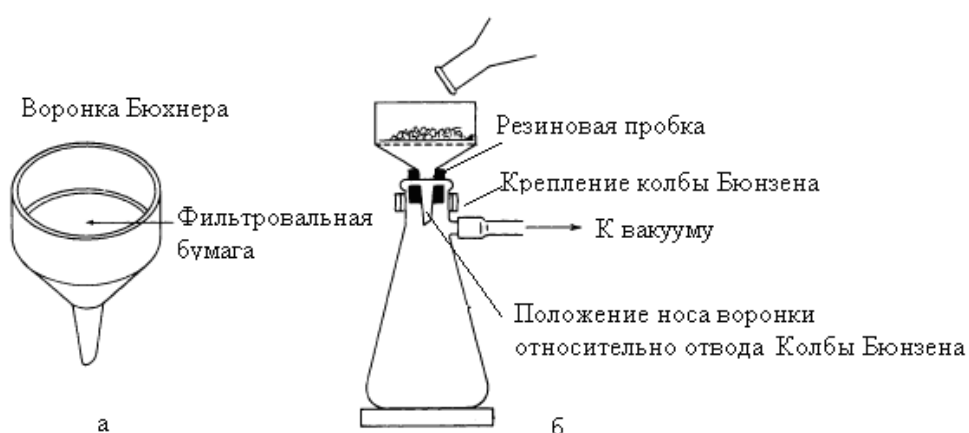
Данные представлены в таблице 4

Таблица 4 – Пробы высокомолекулярных нефтяных остатков

№ пробы	1	2	3	4
Тип масла	Моторное ММО1 полусинтетическое	Моторное ММО1 Полусинтетическое	Моторное специальное ММО2	Тяжелый куб. остаток
Объем пробы	1.5л	1.5л	1.5л	1.0л
Пробег	400мото/час	400мото/час	400мото/час	-
Тип автомобиля	Газель	Пикап	-	-
Тип топлива	Газ (пропан-бутановая фракция)	Бензин	Дизель	-
Условия эксплуатации масла	400 °С давление 3-4 атм	400 °С	400 °С	-

Для предварительной очистки исследуемых проб от примесей, все образцы были подвергнуты центрифугированию на лабораторной центрифуге.

После центрифугирования из проб были удалены механические примеси методом фильтрации.



а– воронка Бюхнера; б –расположение воронки Бюхнера в колбе

Рисунок 1 – Фильтрация под вакуумом

2.2 Исследование физико-химических свойств проб

После проведения механической очистки высокомолекулярных нефтяных остатков, были исследованы физические характеристики (плотность, вязкость)

Результат определения плотности исследуемых проб представлен в таблице 5

Таблица 5 – Результаты определения плотности

№ пробы	Видимая плотность, ρ , г/см ³
1	0,86199
2	0,86448
3	0,89962
4	0,86677

Стандартная плотность базового моторного масла составляет 0,850 г/см³.

Высокое значение удельного веса отработанного моторного масла обусловлено наличием продуктов окисления, металлов и загрязнений [24].

Вязкость определялась на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 2,37 мл при 20 °С и 40 °С согласно методике [7], результаты представлены в таблице 6

Таблица 6 – Кинематическая вязкость проб

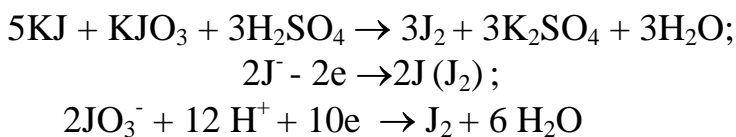
№ пробы	ν , сСт при 20 ⁰ С	ν , сСт при 40 ⁰ С
Проба №1	213,36	117,35
Проба №2	210,74	115,91
Проба №3	215,93	118,87
Проба №4	214,67	118,07

2.3 Определение йодного числа исследуемых образцов

«Определение йодного числа проводилось методом йодометрии.

Сущность метода заключается в обработке испытуемого нефтепродукта спиртовым раствором йода, взятого в избытке, оттитровании непрореагировавшего йода стандартным раствором тиосульфата натрия» [25].

Для определения использовали иодит-йодатную смесь согласно уравнениям реакции:



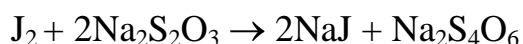
Состав йодит-йодатной смеси:

KJO_3 – 3,612 г.

KJ – 14,354 г.

Растворили в мерной колбе объемом 1000 мл

Приготовление аликвоты в колбе на 500 мл с притертой пробкой: навеску в спирте объемом 15 мл, добавили 12 мл 2М H_2SO_4 и 150 мл воды. Затем додозировали йодит-йодатную смесь. Колбу встряхивали в течение 7 минут и убрали в темное место на 5 минут. Раствор титруют стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала:



Результаты определения йодного числа приведены в таблице 7

Таблица 7 – Йодное число

№	Холостая проба	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4
	V,мл	V,мл	V,мл	V,мл	V,мл
1	2	3	4	5	6
1	8,60	2,80	1,00	0,60	0,80
2	9,00	2,30	0,80	0,80	0,80
3	8,60	2,80	0,90	0,80	0,80
4	8,60	2,80	0,90	0,60	0,90
5	8,70	2,80	1,00	0,80	0,90
6	8,60	2,70	0,80	0,80	0,80

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
7	8,60	2,60	0,90	0,60	0,80
8	8,70	2,80	0,90	0,60	0,90
V ср.	8,70	2,68	0,90	0,70	0,83
Й.Ч.		23,17	70,7	72,51	71,38

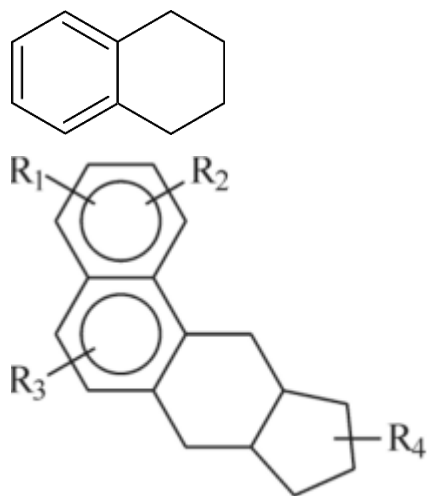
Из приведенных результатов видно, что проба №3 содержит наибольшее количество непредельных соединений. На основании приведенного литературного обзора можно заключить, что непредельные соединения являются одними из основных токсичных веществ в составе высокомолекулярных нефтяных остатков. Примером таких соединений служат олефины.

Во время проведения испытания на йодное число пробы №3, наблюдалось выпадение темного маслянистого осадка.

2.4 Отделение и модификация твердой фазы высокомолекулярных нефтяных остатков

При проведении испытания на йодное число, проба №3 отделилась выделением темного смолоподобного осадка. Данный осадок мог сформироваться от воздействия 2М серной кислотой – компонента йодит-йодатной смеси. Подобное проявление характеризует наличие в пробе № 3 значительного количества не только углеводородов смешанного строения, но и полициклических углеводородов, смолисто – асфальтеновых соединений и свидетельствует о наличии нейтральных смол [26]. Добавление H_2SO_4 к данной пробе привело к дестабилизации данной системы и как следствие уплотнению нейтральных смол и превращению их в асфальтены. Так же возможно протекание реакций: полимеризации ненасыщенных соединений, поликонденсации аренов и смол.

Примеры углеводородов смешанного строения:



«Основными структурными единицами нейтральных смол являются конденсированные кольчатые системы, связанные между собой алифатическими цепочками и состоящие из ароматических (преимущественно) нафтеновых и гетероциклических колец с алкильными боковыми цепями» [27].

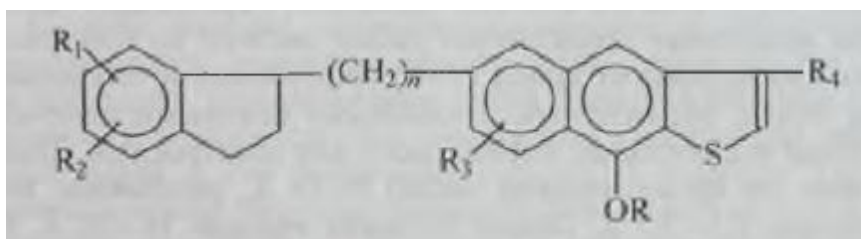
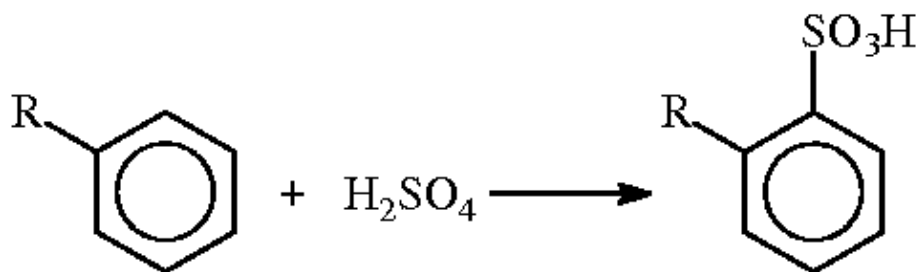
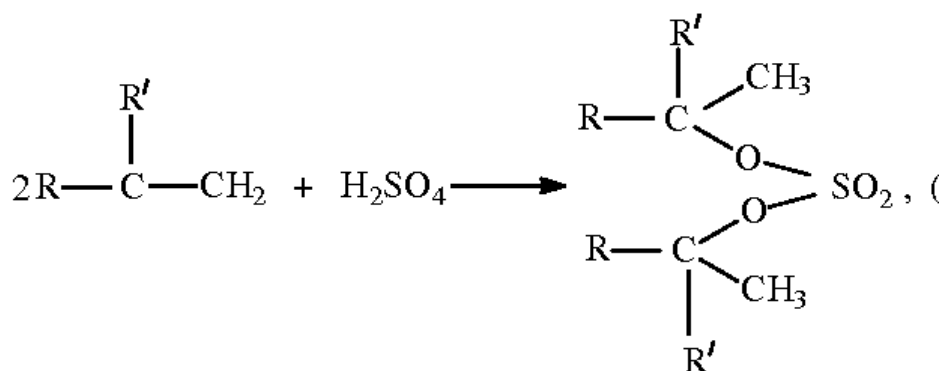
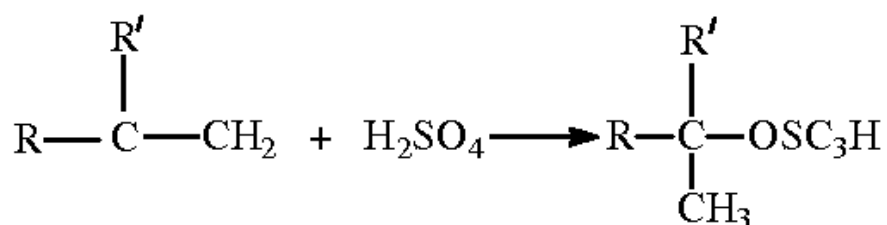
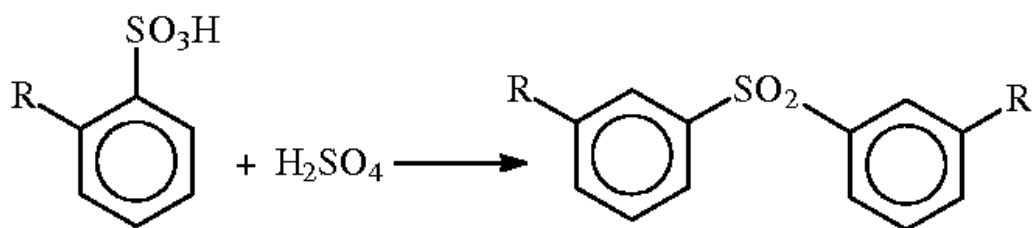


Рисунок 2 – Структурные единицы нейтральных смол

При последующем нагревании асфальтенов происходит конденсация с образованием карбенов и карбоидов. Данные продукты не растворимы и обладают большими значениями молекулярной массы.

Основные компоненты подверглись реакции сульфирования:





2.4.1 Получение твердых сорбентов из высокомолекулярных нефтяных остатков

Темный маслянистый остаток после определения йодного числа был отделен от общей массы и высушен.

Затем остаток смешали с карбонатом натрия и силикатом натрия в соотношении 1:0,5:0,5 и в последующем прокалили в муфельной печи при 200 °С. Исследовано два образца сорбента массой 1г., один из которых был первоначально обработан порообразователем (остаток после определения йодного числа), второй получен путем смешения пробы с карбонатом натрия и силикатом натрия, и дальнейшим высушиванием в печи.

Сорбционная способность образцов исследовалась методом газовой хроматографии на хроматографе типа Кристаллюкс-4000М, с применением пламенно-ионизационного детектора. На рисунке №3 представлена хроматограмма раствора стирола после обработки непористым сорбентом, на рисунке №4 хроматограмма раствора стирола после обработки мелкодисперсным, пористым сорбентом.

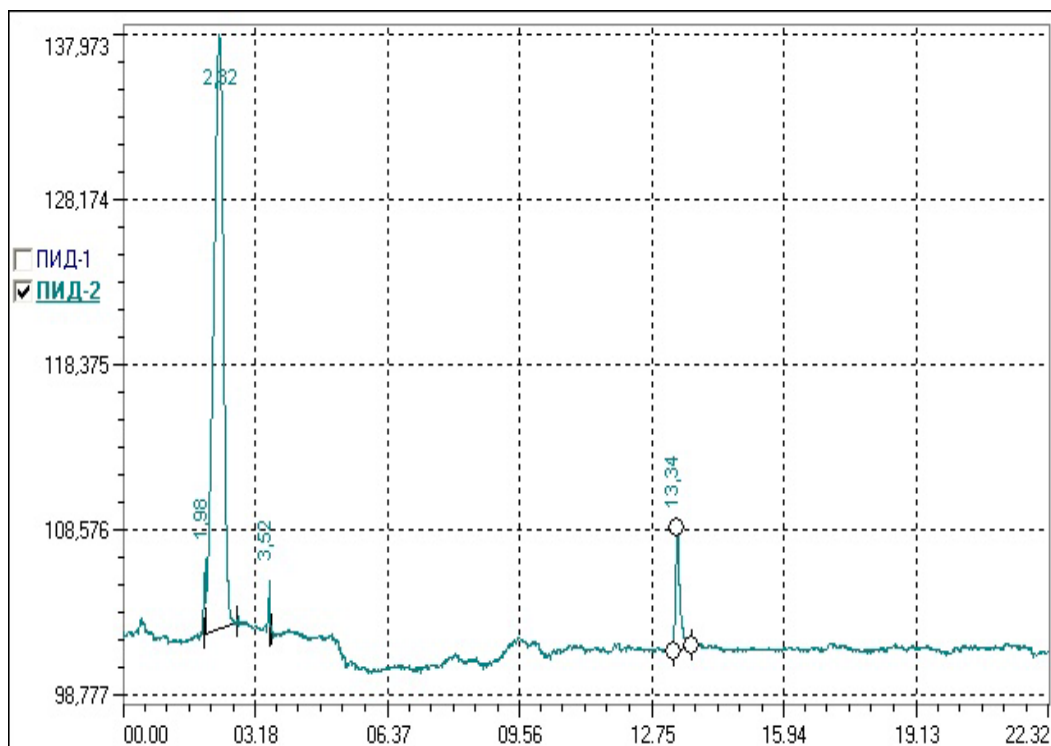


Рисунок №3 хроматограмма раствора стирола после обработки непористым сорбентом. Площадь пика стирола 7,3877%

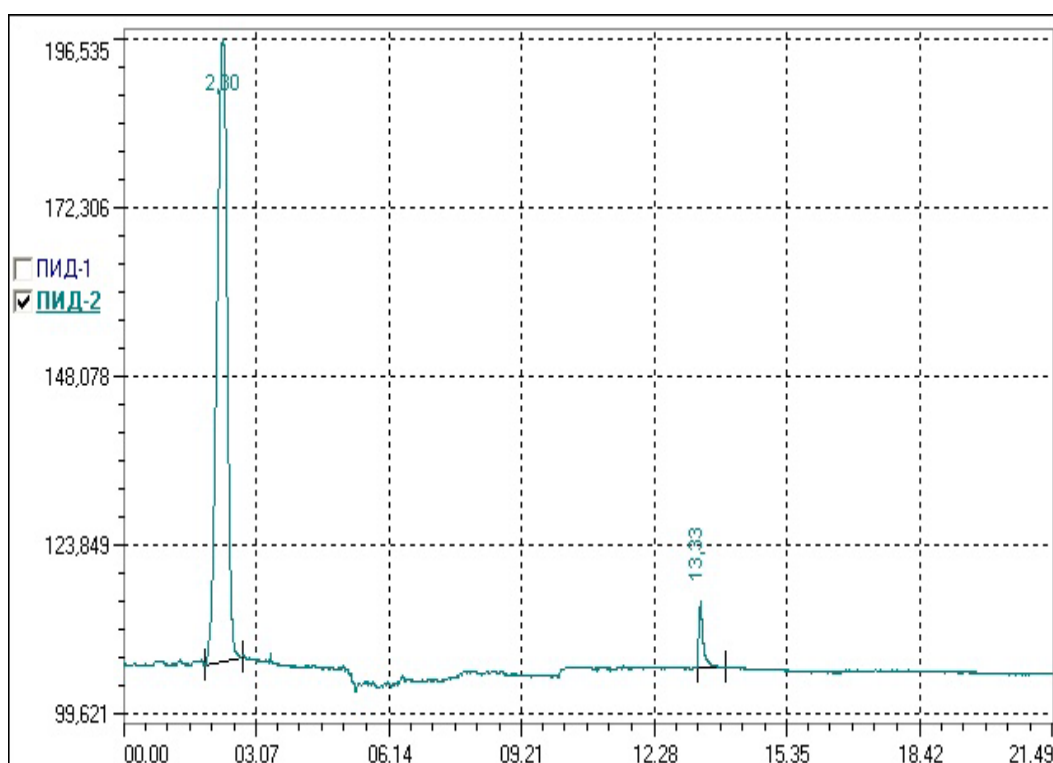


Рисунок №4 хроматограмма раствора стирола после обработки мелкодисперсным, пористым сорбентом. Площадь пика стирола 3,9427%

Хроматограмма стандартного раствора сравнения представлена на рисунке №5

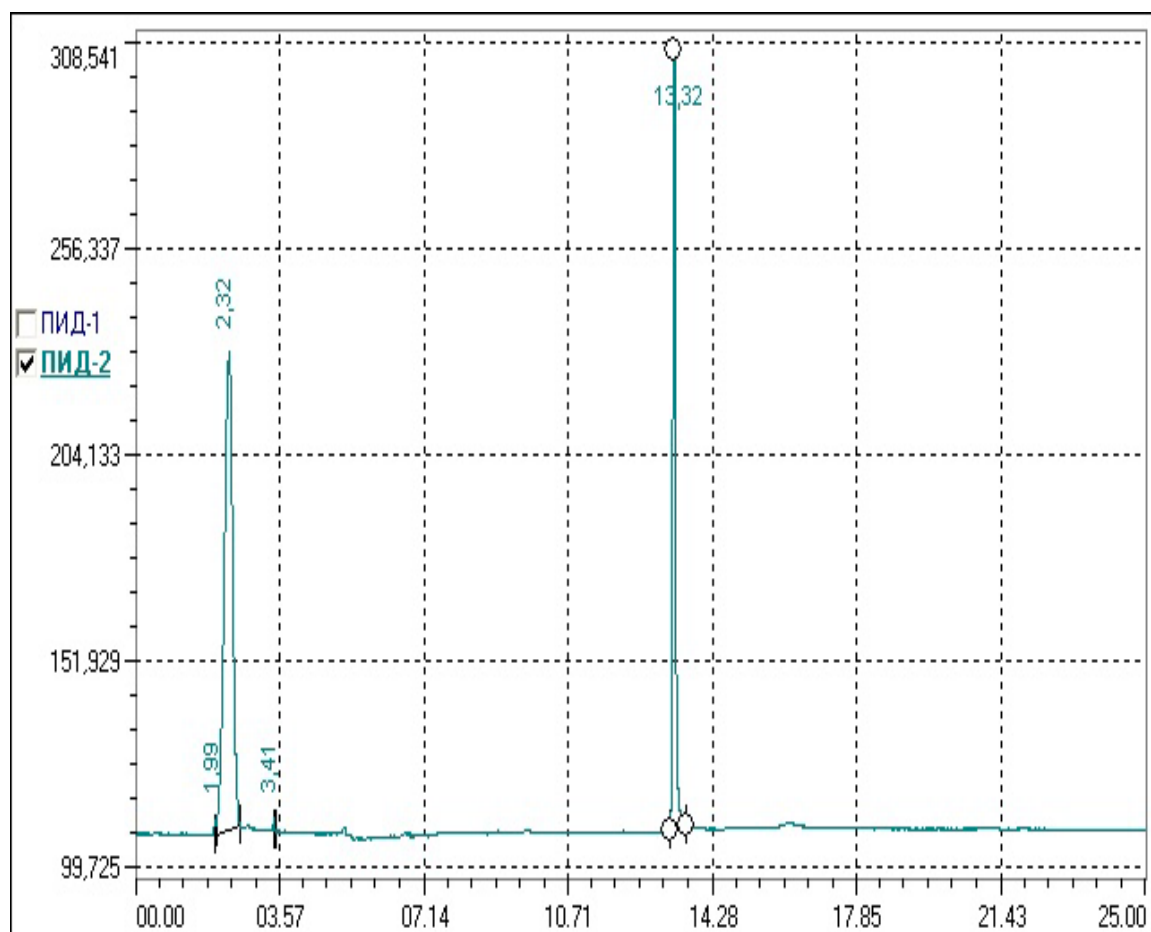


Рисунок №5 хроматограмма раствора сравнения. Площадь пика стирола 29,1733%

Полученные сорбенты обладают высокой сорбционной способностью, площадь пиков уменьшилась с 29,1733% до 7,3877% и 3,9427% соответственно [28].

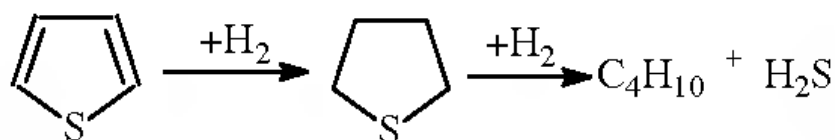
2.5 Модификация жидкой фазы высокомолекулярных нефтяных остатков

Гидрооблагораживание гетероорганических соединений находящихся в составе высокомолекулярных нефтяных остатков основано главным образом на разрыве связей C – N, C – S, C – O и присоединением водорода по двойным связям к молекулам нефтяного сырья. При этом соответственно происходит выделение сероводорода, аммиака и воды. Непредельные соединения при этом гидрируются в предельные. Примеры таких реакций приведены ниже.

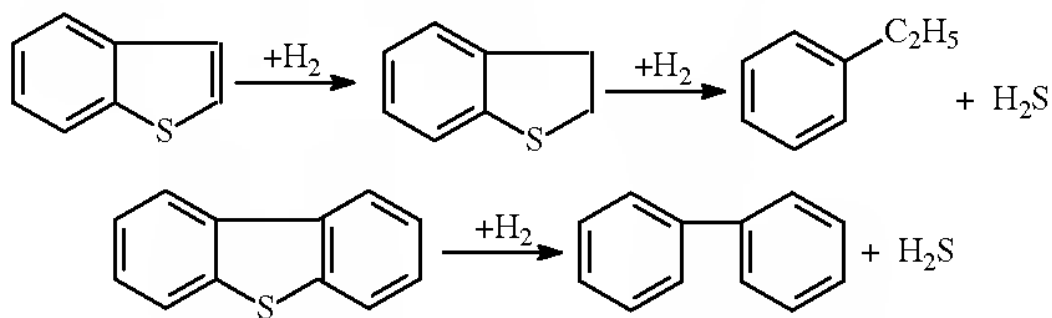
В промышленности процессы гидрооблагораживания тяжелых нефтяных остатков таких как гудрона или мазута представлено главным образом процессами гидрокрекинга и гидроочистки. Гидрокрекинг и гидроочистка являются довольно гибкими процессами. В зависимости от состава сырья, давления водородсодержащего газа и температуры можно получить различный спектр фракций насыщенного состава. Обычно гидрокрекинг в промышленности проводят при температуре 400 – 500 °С и давлении водородсодержащего газа от 7,0 до 20 Мпа. При «утяжелении» сырья компонентами вторичных процессов температуру снижают до 370 – 450 °С, а давление водородсодержащего газа повышают до 10 – 24 Мпа.

Итоговой продукцией вышеописанных технологий являются: газовая фракция, бензин, легкие и тяжелые газойли и очищенные остатки – мазуты. В последующем может служить сырьем для процесса каталитического крекинга.

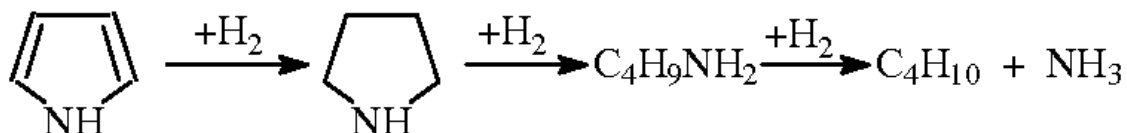
Реакция гидрирования тиофена и тиофана:



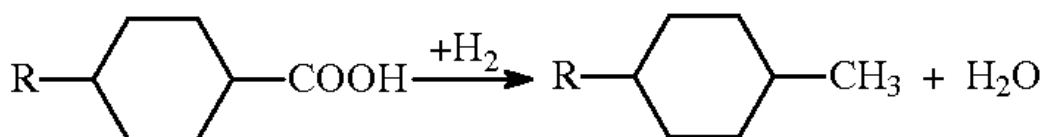
Реакция гидрирования бенз- и дибензтиофена:



Реакция гидрирования пиррола:



Реакция гидрирования кислородосодержащих соединений:



В таблице 8 представлены гидродинамические данные реакции гидрогенолиза для гетеросоединений. Данные реакции экзотермичны, протекают без изменения объёма. Следовательно, данные реакции гидрогенолиза гетеросоединений являются низкотемпературными. Равновесие таких реакций всецело смещено вправо для всех гетероатомных соединений.

На кинетику особо влияет строение гетеросоединений. С увеличением числа колец в молекуле гетеросоединения, его относительная скорость гидрогенолиза падает.

При одинаковом строении эффективность гидрогенолиза снижается в ряду: S – органические < O – органические < N – органические

Таблица 8 – Тепловой эффект и константы равновесия K_p реакций гидрогенолиза некоторых гетероорганических соединений

Реакция	Тепловой эффект, кДж/моль		K_p		Зависимость $\ln K_p$ от T в интервале 300 – 800 К
	при 300 К	при 800 К	при 300 К	при 800 К	
$C_3H_7SH + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8 + H_2S$	+47,9	+55,9	$2,6 \cdot 10^9$	$7,7 \cdot 10^3$	$\ln K_p = 0,84 + 6220 / T$
$C_3H_{11}SH + H_2 \rightleftharpoons C_5H_{12} + H_2S$	+58,2	+66,6	$3,9 \cdot 10^{10}$	$9,0 \cdot 10^3$	$\ln K_p = - 0,5 + 7470 / T$
$CH_3SC_3H_7 + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + C_3H_8 + H_2S$	+120,2	+135,3	$2,1 \cdot 10^{22}$	$4,7 \cdot 10^8$	$\ln K_p = 0,37 + 1513 / T$
$CH_3SC_4H_9 + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + C_4H_{10} + H_2S$	+108,6	+124,0	$1,1 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^8$	$\ln K_p = 2,06 + 1393 / T$
$C_4H_4S + 4H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2S$	+262,4	+283,6	$5,3 \cdot 10^{30}$	18,5	$\ln K_p = - 38,64 + 3282 / T$
$C_4H_5S + 2H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2S$	+112,6	+121,8	$5,4 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^4$	$\ln K_p = - 7,74 + 1406 / T$
$C_5H_{10}S + 2H_2 \rightleftharpoons C_5H_{12} + H_2S$	+103,4	+117,0	$2,8 \cdot 10^{16}$	$6,3 \cdot 10^4$	$\ln K_p = - 5,92 + 1313 / T$
$C_{10}H_{21}OH + H_2 \rightleftharpoons C_{10}H_{22} + H_2O$	+88,3	+92,4	$4,5 \cdot 10^{15}$	$7,8 \cdot 10^5$	$\ln K_p = - 0,09 + 1085 / T$

2.5.1 Жидкофазное гидрирование высокомолекулярных остатков

На основании полученных результатов определения йодного числа можно заключить, что пробы №2,3,4 содержат значительное количество непредельных соединений.

Образование непредельных углеводородов в нефтяных остатках обусловлено для отработанных масел – жесткими условиями эксплуатации в условиях высоких температур, для кубовых остатков нефтехимических производств – технологической спецификой переработки [29].

С целью получения вторичных полезных нефтепродуктов и возможностью применения отходов высокомолекулярных нефтяных остатков была изучена возможность жидкофазного гидрирования непредельных соединений.

В качестве гидрирующего агента в жидкой фазе был выбран гидразин гидрат. Исходя из предварительных результатов по определению йодного числа для проведения гидрирования в жидкой фазе за основу проведения эксперимента взята проба №3.

За основу предлагаемой технологии был выбран патент RU 2456262 C1 «Способ получения производных норборнана». Суть изобретения: «Способ заключается в гидрировании производного норборнена гидразингидратом в присутствии катализатора и характеризуется тем, что в качестве катализатора используют наночастицы никеля, получаемые из его нитрата (II) *in situ*, а в качестве производного норборнена используют дициклопентадиен или 2-цианонорборнен-5 и процесс проводят в среде изопропилового спирта при мольном соотношении производное норборнена:гидразингидрат:катализатор 1:5,3÷6:0,4÷0,6 при температуре 80-82°C в течение 8 часов с последующим выделением целевого продукта. Использование настоящего способа позволяет получать целевые соединения без использования газообразного водорода, дорогостоящих катализаторов и сложных технологических условий» [30].

2.5.2 Методика приготовления скелетного Ni катализатора

Для приготовления катализатора были использованы реактивы:

Сплав Ni-Al – 10 г. с содержанием Ni 50%

NaOH – 16 г

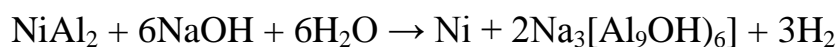
Изопропанол – 50 мл

Приготовление:

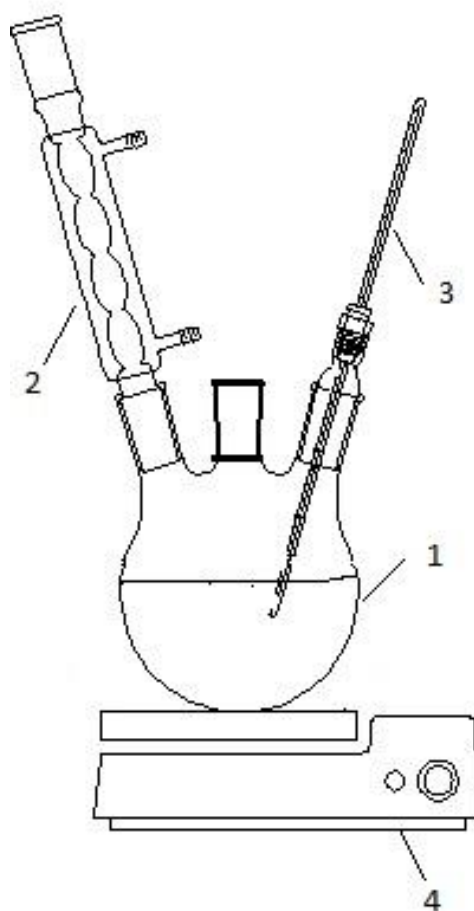
Никель – алюминиевый сплав и дистиллированную воду в количестве 100 мл поместили в 1 л стакан, после чего добавили NaOH в чешуйках. После интенсивного вскипания реакционной смеси, отстаивали в течении 10 минут. Затем выдерживали на водяной бане ещё 30 минут при температуре 68 0С. После остывания смеси, верхний слой декантировали, катализатор промывали водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. После достижения нейтральной реакции воду вытеснили спиртом

Активность катализатора проверяли, положив несколько крупинок на бумагу, спустя минуту наблюдалось самовозгорание.

Уравнение реакции:



2.5.3 Методика жидкофазного гидрирования высокомолекулярных нефтяных остатков на скелетном Ni катализаторе



1 – реактор, 2 – обратный холодильник, 3 – термометр, 4 – магнитная мешалка

Рисунок 6 – Схема установки жидкофазного гидрирования высокомолекулярных нефтяных остатков

Гидрирование проводили при соотношении в гаммах ОММ:катализатор:гидразин гидрат 80:10:10,88.

Все компоненты переносили в круглодонную колбу в виде спиртовых растворов. В качестве растворителя был выбран изопропиловый спирт. Процесс проводили при температуре 80-85 °С, при постоянном перемешивании. Процесс перемешивания осуществлялся с помощью магнитной мешалки.

Реакционную массу при интенсивном перемешивании кипятили на протяжении 1 часа, после отобрали пробу на определение йодного числа.

После получения удовлетворительного анализа на содержание непредельных соединений. реакционную смесь остудили при комнатной температуре. Затем отделили катализатор методом отстоя. Профильтровали жидкую фазу вакуумным фильтрованием с помощью воронки Бюхнера.

Для отделения от модифицированного масла избытка растворителя, массу подвергли разгонке в круглодонной колбе при температуре кипения изопропанола (80-82 °С).

После очистки модифицированной пробы от остатков катализатора и растворителя отобрали пробу на определение йодного числа.

Таблица 9 – Результаты определения йодного числа

Исходный образец №3	После гидрирования	После очистки
72,51	56,23	57,84
72,51	58,47	62,23
72,51	56,80	58,95

С целью определения возможности снижения йодного числа образцы отработанных масел были протестированы по аналогичному методу, описанному в разделе 2, но без применения катализатора [31].

Два образца отработанных масел обработали при температуре 90-100 °С (температура кипения масел) гидразин гидратом, в соотношении 50 мл ОММ и 10 мл ГГ.

После проведения опыта образцы проанализировали на определение йодного числа.

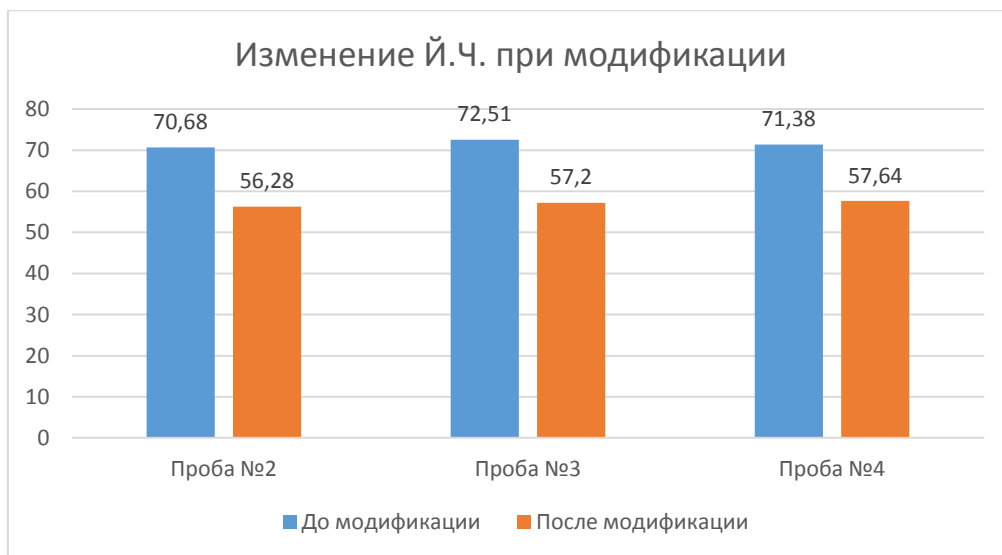


Рисунок 7 – Диаграмма изменения йодного числа образцов

В процессе модификации жидкой фазы высокомолекулярных нефтяных остатков повторно провели исследование вязкости модифицированных образцов. Результаты измерения и сравнения вязкости образцов приведены на рисунке 8.

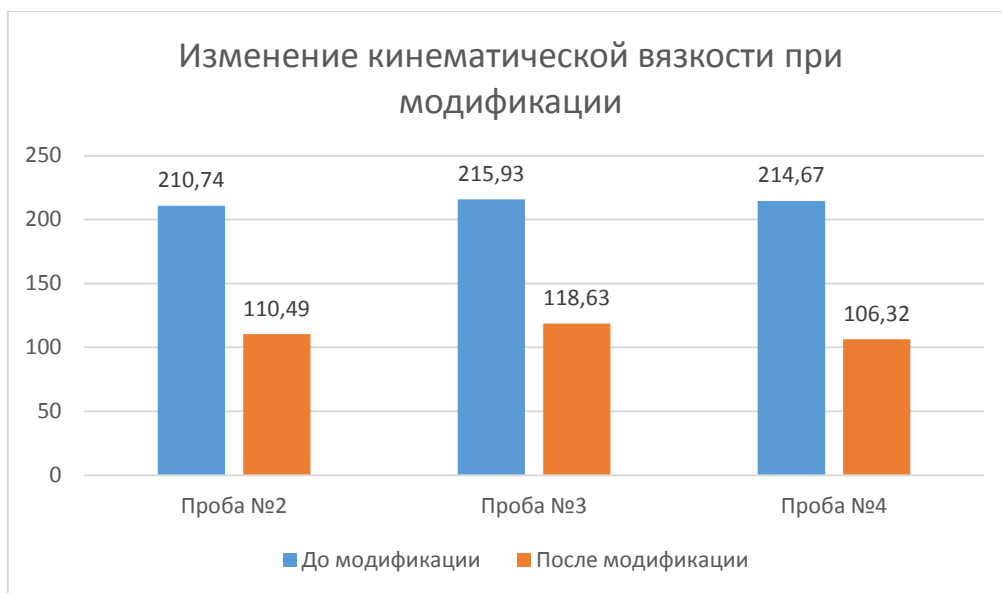


Рисунок 8 – Диаграмма изменения вязкости образцов

Таким образом, можно сделать вывод, что независимо от наличия катализатора доказана высокая эффективность применения гидразин гидрата в качестве гидрирующего агента непредельных соединений, содержащихся в отработанных маслах и тяжелых высокомолекулярных остатков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокомолекулярные нефтяные остатки являются опасными отходами, из-за высокой концентрации непредельных соединений, тяжелых металлов и гетероорганических веществ. Данная работа выполнена в соответствии с поставленной целью – получение конечных продуктов из высокомолекулярных нефтяных остатков.

В ходе работы выполнены поставленные задачи:

1. Проведен анализ литературных данных, рассмотрены свойства базовых масел. Отображены изменения свойств в процессе их эксплуатации. Приведены основные способы регенерации отработанных масел и других высокомолекулярных нефтяных остатков.
2. Определена возможность выделения твердой фазы из высокомолекулярных нефтяных остатков.
3. Синтезированы высокоэффективные сорбенты из твердой фазы тяжелых нефтяных остатков, способные адсорбировать свыше 90 % загрязняющих растворенных в промышленных стоках веществ.
4. Исследована жидкая фаза нефтяных остатков. Приведены результаты по определению непредельных соединений, вязкости и плотности тяжелых нефтяных остатков.
5. Разработаны способы каталитического и некаталитического жидкофазного гидрирования путем обработки высокомолекулярных нефтяных остатков сильным восстановителем.
6. Промежуточные результаты данной работы изложены в докладе на □□X Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (17-21 сентября 2018 г., г. Звенигород)

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сагдеева Г.С., Патракова Г.Р. Переработка отходов производства и потребления с использованием их ресурсного потенциала // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 6. С. 194-198.
2. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; Под ред. С.А. Ахметова. — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.
3. ГОСТ Р 55096-2012 Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Обработка отходов в целях получения вторичных материальных ресурсов. – М.: «Стандартинформ».2013. – 30 с.
4. Балтенас Р., Сафонов А.С., Ушаков А.И., Шергалис В. Моторные масла: Альфа-Лаб, 2000. – 272 с.
5. ГОСТ 17479.1-2015. Масла моторные. Классификация и обозначение. – М.: «Стандартинформ».2016. – 10 с.
6. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка: Баку, 2009. – 660 с.
7. ГОСТ 32500-2013. Нефтепродукты. Вычисление индекса вязкости по кинематической вязкости при температурах 40 (С) и 100 (С). – М.: «Стандартинформ».2014. – 18 с.
8. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник. Под ред. В. М. Школьникова. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.
9. Фукс И.Г., Спиркин В.Г., Шабалина Т.Н. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле: Нефть и газ, 2004. – 280 с.
10. Покровский Г.П. Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости: Машиностроение, 1985. – 200 с.
11. Ковальский Б.И., Безбородов Ю.Н., Фельдман Л.А., Юдин А.В., Петров О.Н. Современные методы очистки и регенерации отработанных смазочных масел: Красноярск, 2011. – 104 с.

12. Joshua H. Park. Used Oil Re-refining: Improvements in CEP Technology Make Economics More Attractive / Joshua H. Park, Louis M. Magnabosco // Lube-Tech. – 2012. - №84. – 23 – 26 p.
13. Улучшенный способ гидроконверсии тяжелых масел посредством систем с псевдооживленным слоем. Патент РФ №:2481387, МПК: C10 G45/00, опубл.10.05.2013.
14. Шариковый катализатор для гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления. Патент РФ №:2472583, МПК: C10 G45/00, опубл.20.01.2013.
15. Способ и катализатор гидроконверсии тяжелого углеводородного исходного сырья. Патент РФ №:2376059, МПК: C10 G45/00, опубл.20.12.2009.
16. Каталитическая система и способ полной гидропереработки тяжелых нефтей. Патент РФ №:2615766, МПК: C10 G45/00, опубл.11.04.2017.
17. Ihsan Hamawand. Recycling of Waste Engine Oils Using a New Washing Agent / Ihsan Hamawand, Talal Yusaf, Sardasht Rafat // Energies. – 2013. - №6. – 1023 – 1049 p.
18. Doaa I. Osman. Recycling of used engine oil by different solvent // Sciencedirect. – 2017. – Vol. C – 24, N 8. — P. 95 — 112
19. Chemical recycling of waste hydrocarbons in catalytic cracking /A. Hudec, M. Hornáček, A. Smiešková, P. Daučík // Recycling_waste. – 2009. – № 3. – P. 15 – 20
20. Magdy Abdelrahman. Effect of Used Motor Oil on the Macro and Micromechanical Properties of Crumb Rubber Modified Asphalt // International Journal of Waste Resources. – 2015. – № 3. – p. 58 – 70
21. Фролов И.А., Зверева У.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Люсова Л.Р., Наумова Ю.А. Использование многотоннажных техногенных отходов для создания битумных композитов с улучшенными показателями долговечности. Тонкие химические технологии. 2018;13(2):64-71

22. Терентьева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Повышение выхода дистиллятных фракций при коксовании нефтяных остатков. Тонкие химические технологии. 2019;14(1):75-81.
23. A short review of waste oil application in pavement materials / Nurul Hidayah, Mohd Rosli, Norhidayah, Mohd Ezree // A Joint Conference of International Conference in Geotechnical and Transportation Engineering and International Conference of Innovative Construction and Buildings. – 2013. - № 3. – p. 15 – 20.
24. Хафизов А.Р., Сайфуллин Н.Р., Ишмаков Р.М., Абызгильдин А.Ю. Утилизация отработанных масел: Уфа, 1996. – 260 с.
25. Григорьева О.В. Исследование и разработка новых эффективных ингибиторов коррозии на базе отработанного моторного масла. – Тольятти, 2016. – 61 с.
26. Поконова Ю. В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти. - В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. - Л.: Изд.ЛТИ им.Ленсовета, 1979, с.19-41.
27. Рябов В.Д. Химия нефти и газа: учебное пособие. – М.: ИД «ФОРУМ», 2009. – 336 с.
28. Исследование возможности применения кубовых остатков процессов нефтепереработки в промышленности синтетических каучуков. □□X Международной конференции молодых ученых по нефтехимии, г. Звенигород, 2018. – 810 с.
29. Шашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел: Химия, 1970. – 302 с.
30. Патент РФ № 2456262, 10.05.2011. Способ получения производных норборнана //Патент России № 2456262. 2011. Бюл. № 20. / Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н.
31. Ахметов С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых /С. А. Ахметов. - СПб.: Недра, 2009. - 832 с.