

УДК 629.735.03662.75.621(045)

**А.М. Соловйов**, д-р техн. наук, проф.**О.Я. Кузнєцова**, канд. техн. наук, доц.**Ж.М. Нетреба**, асп.**М. І. Вихрестюк**, канд. хім. наук, старш. наук співроб.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ВУГЛЕВОДНЕВОМУ СКЛАДІ РОБОЧОЇ РІДИНИ «ГІДРОНИКОЙЛ» FH-51

*Подано результати дослідження структурно-групового складу зразків товарної і після нальоту 3600 год авіаційної гідравлічної рідини «Гідронікойл» FH-51 методами дистиляції та рідинної хроматографії. Отримані результати досліджень показали наявність перебігу процесів термоокиснювальної деструкції вуглеводнів, що спричиняє суттєве зниження якості робочої рідини і погіршення її експлуатаційних властивостей. Підтверджено, що наявну систему контролю якості гідравлічних рідин науково не обґрунтовано і вона не забезпечує сучасних високих вимог до збереження експлуатаційної якості робочої рідини для гідравлічної системи літака. Актуальним постає завдання удосконалення існуючої системи контролю якості гідравлічних рідин під час експлуатації.*

*The results of structurally-group composition research of standards of commodity and after 3600 hours flight of aviation hydraulic liquid of «Гідронікойл» FH-51 are presented. Given liquid was investigated by the methods of distillation and liquid chromatography. Obtained results demonstrate that after thermal-oxidative degradation of carbohydrates its composition changes. And as a result the quality and running ability of considered working liquid decrease. Today airline enterprises quality control system does not check such chemical transformations in hydraulic liquids composition. Thus, it is confirmed, that present quality control system of hydraulic liquids is not scientifically valid and it does not provide modern high demands to saving of a working liquid quality at its exploitation in airplane hydraulic system. Therefore the task of improvement of the existent quality control system of hydraulic liquids is actual.*

### Вступ

Нині відбуваються досить серйозні зміни в умовах експлуатації робочих рідин для гідравлічної системи літака. Ці зміни зумовлено з удосконаленням систем літальних апаратів, суттєвими змінами зовнішніх умов експлуатації літального апарата, а також змінами у фінансових відносинах та підпорядкованості у сфері взаємодії виробника пально-мастильних матеріалів (ПММ) – експлуатаційного підприємства (аеропорту) – авіакомпанії. Упродовж останніх років відбулися дивовижні зміни клімату на всій території земної кулі. У регіонах, які ніколи не знали зими, випадає сніг, і навпаки, де зима була звичайним явищем, тепер вона настає із запізненням і дуже мінлива.

У місцях, де таких змін не було зовсім або траплялися досить рідко, раптово з'являються бурі, урагани, повені. Досить часто саме в таких складних і мінливих кліматичних умовах доводиться виконувати пасажирські, вантажні перевезення та порятункові польоти.

Крім цього, прагнення власників авіакомпаній отримати більший прибуток за рахунок зниження витрат на якість переважає над звичайною відповідальністю за кінцевий результат. Як наслідок, недостатньо уваги приділяється обґрунтованій доцільності виконання тих чи інших аналізів якості, або взагалі власники літаків відмовляються від виконання контролю якості у встановлені чинними інструкціями терміни.

Гідравлічна система керує всіма системами літака, які забезпечують зліт і посадку, політ та маневрування літака. І, якщо збільшиться зовнішнє навантаження на ці системи літака, то звичайно, що зазнає перевантажень і сама гідравлічна система. Ось тут постає найважливіше завдання: щоб забезпечити надійну роботу систем літака, треба, в першу чергу, домогтися експлуатаційної якості робочої рідини, на якій працює гідравлічна система літака.

Під експлуатаційною якістю розуміють збереження передусім термічної та хімічної стабільності, високих змащувальних властивостей, оптимальної в'язкості в широкому діапазоні питомих навантажень та робочих температур, задовільних низькотемпературних властивостей в умовах експлуатації робочої рідини [1].

Хімічний та компонентний склад гідравлічних рідин не змінювався з кінця 60-х років минулого століття; система контролю якості та методи аналізу показників якості сформувалися протягом досить довгого історичного періоду розвитку і становлення цивільної авіації. Досі вважається, що впродовж «життєвого шляху» робочої рідини в гідравлічній системі літака не відбуваються настільки важливі хімічні перетворення складу, що немає потреби контролювати хід таких перетворень. Чинними інструкціями передбачається тільки періодичний контроль умісту води і механічних домішок (візуально), доливання рідини в бак, якщо це потрібно, і повна її заміна для близько 5000 год нальоту.

Реалії сьогодення вимагають ґрунтового вивчення хімічних перетворень, які відбуваються у груповому та компонентному складі робочої рідини під час її експлуатації.

### Постановка завдання

Дослідити вуглеводневі перетворення у складі товарного зразка авіаційної гідравлічної рідини «Гідронікойл» FH-51 після нальоту 3600 год і вплив цих перетворень на її експлуатаційні властивості.

### Аналіз процесів виробництва робочих рідин

На сьогодні в Україні у цивільній авіації використовують мінеральні гідравлічні рідини (масла) АМГ-10 та FH-51. Гідравлічну рідину АМГ-10 виробляють у Росії, її аналог FH-51 – французька фірма “НІКО”. В Україну їх постачають російські та українські торгові фірми. З кінця 2006 р. дотепер майже всі підприємства цивільної авіації України забезпечуються французькою гідравлічною рідиною FH-51.

Гідравлічні рідини АМГ-10 та FH-51 виготовляються на мінеральній основі, тобто є продуктами переробки нафти.

Найкраща сировина для виробництва робочої рідини – малосмолисті парафіністі та безпарафіністі масляні нафти. Це досорська, макатська і південно-іскінська нафти з району Емби з невеликою кількістю смол і парафінів; високопарафіністі сураханська і карачухурська нафти з району Баку з незначною кількістю смолистих і сірчистих сполук; легка балаханська, ромашкінська та інші нафти.

Важкі нафти з великою кількістю смолистих і сірчистих сполук вимагають значних витрат на їх очищення, тому для виробництва масел застосовуються рідко [2].

Робочу рідину виробляють на основі глибокодеароматизованої низькозастигаючої фракції, яку отримують з продуктів гідрокрекінгу суміші парафіністих нафт. Робоча рідина складається з нафтових та ізопарафінових вуглеводнів.

Сутність крекінг-процесу полягає в розщепленні високомолекулярних вуглеводнів на більш прості вуглеводні з меншою кількістю атомів вуглецю.

При цьому знижується температура кипіння. У результаті крекінг-процесу отримують зовсім нові продукти, яких немає в первинній нафті.

Характер хімічних реакцій, які перебігають у процесі крекінгу, а також властивості отриманих продуктів залежать від первинної сировини, умов перебігу процесу і застосованих катализаторів.

Гідрокрекінг – каталітичний процес, який відбувається за наявності водню і катализатора.

Однією з переваг гідрокрекінгу порівняно з іншими процесами переробки нафтових фракцій є гнучкість процесу, тобто можливість отримувати з однієї сировини різні цільові продукти високої якості, а також переробляти різні види сировини – від важких бензинів до нафтових залишків.

Масла отримують в результаті гідрокрекінгу важких нафтових дистиллятів.

Процес гідрокрекінгу провадять за температури 420...500 °С і досить високого тиску (15...20 МПа) з використанням катализаторів металів, нанесених на кислотні цеоліти, а також за наявності водню.

Основна особливість гідрокрекінгу (метод Варга) полягає у попередньому змішуванні сировини з вуглеводневим розчинником.

На перших етапах застосування цього методу як розчинник застосовували тетралін, який є донором водню. Потім тетралін замінили легкими гасо-газойлевими фракціями. Разом з тим, розчинник призначений осаджувати із сировини найбільш висококонденсовані компоненти бітуму, які, відкладаючись на катализаторі, виводяться із системи у вигляді шламopodobних продуктів ущільнення.

Для розроблення методу Варга було застосоване все основне обладнання, з'єднане за класичною схемою деструктивної гідрогенізації (рис.1).

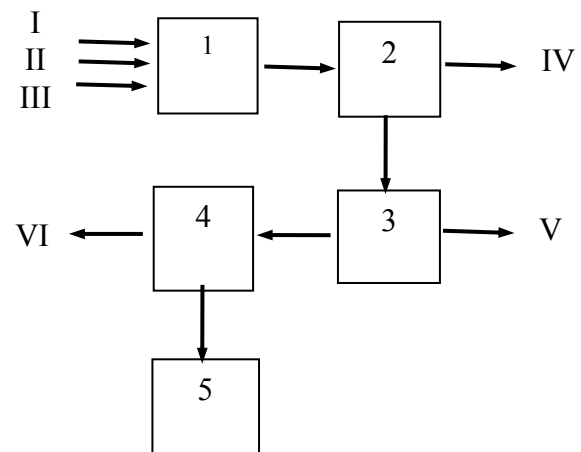


Рис.1. Блок-схема установки гідрокрекінгу:

1 – реактори рідкої фази (перша стадія гідрування);

2 – сепаратор;

3 – реактори другої стадії гідрування;

4 – сепаратор;

5 – абсорбер;

I – водень; II – сировина; III – розчинник; IV – шлам;

V – важкий гідрогенізатор; VI – гідрогенізатор

Сировину, змішану з розчинником, спочатку гідрують на дешевому катализаторі, який містить залізо, в реакторах першої стадії гідрування 1. Продукти ущільнення, що утворилися, і неорганічні речовини, що містяться в сировині, виводять разом з катализатором у вигляді шламу з гарячого сепаратора 2.

Частково прогідрована сировина надходить на другу стадію гідрування 3, реактори якої містять активний розчеплювальний каталізатор типу  $\text{NiO} - \text{MoO}_3$ ,  $\text{CoO} - \text{MoO}_3$  на оксид алюмінію. Нижня частина першого реактора блока 3 слугує одночасно другим гарячим сепаратором, знизу якого відділяється важка частина гідрогенізату. Отримані продукти віддають своє тепло в теплообмінниках і холодильниках, після чого відбувається відділення циркуляційного газу, який містить водень, у сепараторі 4.

Газ після промивання в адсорбенті 5 разом зі свіжим воднем повертається в процес, а дистилат проходить крізь газосепаратор низького тиску або стабілізатор (на схемі не показано), де з нього виділяється вуглеводневий газ, і спрямовується на перегонку.

Циркулюючий газ разом зі свіжим воднем після змішування із сировиною і каталізаторною пастою проходить крізь нагрівальну піч і надходять у перший реактор рідкої фази.

Для запобігання закоксуванню сировинної печі в ній утворюється м'який температурний режим, а для компенсації недостатньої кількості тепла другий потік циркуляційного газу проходить крізь другий нагрівник і надходить у кожний з реакторів рідкої фази. Наявність розчинника і невелика глибина конверсії дозволяють не застосовувати спеціальних пристроїв для відведення тепла реакції, які застосовувались на установках старого типу.

Третій потік циркулюючого газу надходить у перший гарячий сепаратор, попереджаючи при цьому осадження шламу.

У реакторному блоці рідкої фази важливе значення мають умови контакту сировини, водню і каталізатора.

Значну роль відіграє молекулярна маса сировини, оскільки розчинність водню у важких нафтопродуктах значно менша, ніж в легких, а швидкість реакції гідрування визначається концентрацією водню в тому шарі сировини, який розміщено в безпосередньому контакті з каталізатором. У реактор рідкої фази надходить знизу і рухається догори суміш сировини, суспензії каталізатора і водню.

Водень барботує рідину в реакторі і сприяє таким чином рівномірному розподілу каталізатора в реакційному об'ємі [3].

Гідрокрекінг важких газойлів у середньодистильтній фракції (реактивне і дизельне паливо, масла) проводять по одноступеневій і двоступеневій схемах.

Перехід з одного варіанта до другого здійснюється змінюванням температури в реакторах, а також зміною режиму і напрямку потоків у блоці розганяння продуктів гідрокрекінгу.

Гідрокрекінг малосірчистих вакуумних дистилатів відбувається за одноступеневою схемою на сульфідних каталізаторах за температури  $340 \dots 450$  °С під тиском водню  $10 \dots 20$  МПа. Для гідрокрекінгу важких вакуумних дистилатів сірчистих нафт (уміст сірки перевищує 1,5 %) застосовується двоступеневий процес із стадією гідроочищення на першому ступені.

Другий ступінь процесу відбувається на каталізаторах VIII групи (Pt, Pd, Ni, Co, Fe) за температури  $290 \dots 380$  °С під тиском  $7 \dots 10$  МПа. Глибоке гідрування масел дозволяє підвищити індекс в'язкості з 36 до  $85 \dots 110$ , знизити вміст сірки з 2 до  $0,04 \dots 0,1$  %, майже на порядок зменшити коксівність, знизити температуру застигання.

Для обмеження деструктивних процесів і збільшення виходу цільових продуктів процес відбувається в дві стадії.

На першій стадії (температура  $420 \dots 440$  °С і тиск  $20 \dots 30$  МПа) на АНМ-каталізаторі відбувається гідроочищення і гідрування поліциклічних сполук.

Високий тиск потрібний для глибокого розщеплення і гідрування поліциклічних аренів і циклоалканів, а також смол.

У результаті знижується коксівність і зростає індекс в'язкості.

На другій стадії (температура  $320 \dots 350$  °С і тиск  $17 \dots 18$  МПа) на біфункціональних каталізаторах (вони активні як в реакціях гідрування-дегідрування, так і в кислотно-каталітичних реакціях) відбувається доочищення масла і гідроізомеризація *n*-алканів.

Оскільки ізоалкани застигають за значно нижчої температури, ніж алкани нормальної будови, гідроізомеризація знижує температуру застигання масляних фракцій і виключає операцію депарафінації розчинника [4].

Перетворення сировини в умовах процесу гідрокрекінгу відбувається таким чином. У першу чергу гідрогенолізу піддаються неуглеводневі сполуки, внаслідок чого із сировини видаляються гетероатоми у вигляді  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{S}$ . Одночасно відбувається гідрування вуглеводнів, які мають ненасичений характер. Поліциклічні ацени і циклоалкани гідруються в заміщені моноциклічні. Алкани піддаються ізомеризації і розщепленню.

Значно важче (у більш жорстких умовах або за наявності більш активних каталізаторів) насичується останнє ароматичне кільце і відбувається гідрогеноліз алканів та моноциклоалканів (рис. 2).

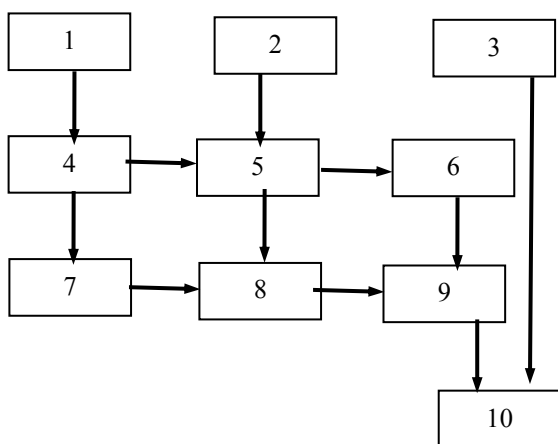
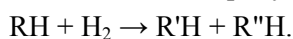


Рис. 2. Схема перетворень вуглеводнів в умовах процесу гідрокрекінгу:

- 1 – фенентрени, флуорени, тетрагідрофенентрени;
- 2 – нафталін;
- 3 – алкани;
- 4 – дициклоалелбензоли;
- 5 – тетраліни індани;
- 6 – алкілбензоли;
- 7 – поліциклоалкани;
- 8 – біциклічні циклоалкани;
- 9 – моноциклічні циклоалкани;
- 10 – алкани

В умовах гідрокрекінгу відбуваються розщеплення та ізомеризація парафінових вуглеводнів. Коли розкладаються парафіни за наявності водню і гідрувального каталізатора, утворюються тільки насичені продукти згідно з рівнянням:



Ізомеризація парафінів за наявності каталізатора відбувається подібно до каталітичного крекінгу через стадію утворення олефінів. Підвищення температури зміщує рівновагу в бік утворення більш розгалуженого вуглеводню.

У випадку циклогексану утворюється метилциклопентан.

Термічна стійкість ізопарафінів менша, ніж парафінів нормальної будови. У цілому серед інших класів вуглеводнів парафінові (рідкі і тверді) найменш стійкі.

Нафтові вуглеводні в умовах деструктивної гідрогенізації перетворюються в результаті розриву кільця в аліфатичні (дециклізація), а також ізомеризуються в нафтени з кільцем іншої будови. Подвійні зв'язки ароматичних вуглеводнів гідруються значно важче, ніж подвійні зв'язки олефінових вуглеводнів, а також бічні ненасичені ланцюги алкілароматичних вуглеводнів. Із підвищенням тиску водень активізується, і це

позитивно впливає на процес гідрування ароматичних вуглеводнів. Найпростіший представник голяядерних вуглеводнів бензол перетворюється в дифеніл з виділенням водню:



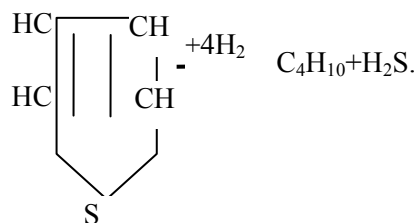
Гідрування поліциклічних ароматичних вуглеводнів (нафталіну, антрацену та ін.), які переважно містяться у важкій нафтовій сировині, відбувається послідовно. Так, антрацен переходить послідовно в дегідро-, тетра-, гідро-, октагідро- та пергідроантрацен.

При гідрокрекінгу відбувається одночасно розрив насичених зв'язків з утворенням простіших ароматичних, нафтових та ізопарафінових вуглеводнів.

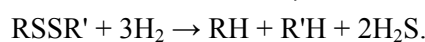
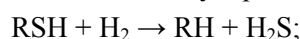
Таким чином, не спостерігається конденсації ароматичних кілець, яка призводить до утворення коксу.

Для перероблення сірчистої сировини велике значення має перетворення сірчистих сполук у сірководень і вуглеводні при взаємодії з воднем. Спочатку руйнується зв'язок вуглець – сірка.

У результаті, якщо сірка наявна в циклі, кільце розривається з утворенням аліфатичного вуглеводню. Так, тиофен утворює бутан і сірководень:



Відповідно з меркаптанів утворюється парафіновий вуглеводень, а з дисульфідів – вуглеводні з меншою молекулярною масою:



Руйнування сірчистих сполук у результаті гідрування відбувається в більш м'яких умовах, ніж гідрокрекінг вуглеводнів. При цьому після гідрочиснення сірчистих нафтопродуктів їх вуглеводневий склад майже не змінюється. Кисневі сполуки в результаті гідрування перетворюються у воду, а азотисті – в аміак [3].

Таким чином, технологічні процеси виробництва забезпечують низький вміст парафінових вуглеводнів, переважну більшість моноциклічних нафтових вуглеводнів та малу кількість ароматичних вуглеводнів у хімічному складі гідравлічної рідини.

Такий вуглеводневий склад оптимальний для досягнення задовільних експлуатаційних властивостей, а саме:

- високої змащувальної здатності;
- оптимальної в'язкості в широкому діапазоні робочих температур;
- досить низької випаровуваності.

### Аналіз результатів досліджень

В Українському науково-дослідному інституті нафтопереробної промисловості «МАСМА» проведено дослідження товарного зразка авіаційної гідравлічної рідини «Гідронікойл» FH-51, а також зразка цієї рідини після нальоту 3600 год. Методами дистиляції та рідинної хроматографії досліджено структурно-груповий склад цих зразків.

Результати дослідження дистиляційної перегонки (табл. 1) засвідчують, що під час дистиляції до початку димності (початок деструкції) за атмосферного тиску вдалось в обох зразках відібрати фракції, що википають до температури 285 °С.

Таблиця 1

#### Результати дистиляційної перегонки зразків гідравлічної рідини FH-51

Показники	Вихід фракцій			
	Товарна рідина FH-51		Рідина FH-51 після нальоту 3600 год	
	Маса, г	Масова частка, %	Маса, г	Масова частка, %
Наважка для дисципліації	180,1	–	280,3	–
Вихід фракцій до 285 °С	128,9	71,6	206,8	73,8
Фракція 285–354 °С	30,4	16,9	46,0	16,4
Залишок після відгагання дисципліату понад 350 °С	19,7	11,0	25,3	9,0
Втрати	1,1	0,5	2,2	0,8

Температура початку кипіння товарної рідини FH-51 становить 80 °С, що обумовлено наявністю в ній невеликої кількості води (65 ppm відповідно до сертифіката якості).

Температура початку кипіння зразка після нальоту 3600 год становить 123 °С (за сертифікатом якості 210°С), що обумовлено наявністю в зразку продуктів термоокиснювальної деструкції.

Другу фракцію в інтервалі температур 285–354 °С відбирали дистиляцією у вакуумі за тиску 1–3 мм рт. ст., причому кінець кипіння товарної

рідини становив 175 °С, а рідини після нальоту 3600 год – 185 °С.

Залишок після дистиляції товарної рідини становить 11 %, а рідини після нальоту 3600 год – 9 %. Такий високий залишок зумовлено наявністю в рідині згущувальної присадки.

Результати рідинно-хроматографічного розділення дистилятних фракцій зразків товарної рідини FH-51 і зразка після нальоту 3600 год наведено в табл. 2.

Таблиця 2

#### Результати рідинно-хроматографічного розділення дистилятних фракцій зразків гідравлічної рідини FH-51

Хроматографічні фракції	Масова частка, %			
	Фракція 285–354 °С		Залишок понад 354 °С	
	Товарна рідина FH-51	Рідина FH-51 після нальоту 3600 год	Товарна рідина FH-51	Рідина FH-51 після нальоту 3600 год
Гексанова (парафіно-нафтоєні вуглеводні)	77,9	80,5	56,4	51,5
Бензоліна (ароматичні або олефінові вуглеводні)	5,8	4,6	6,9	9,8
Смоли (окиснені вуглеводні)	2,9	4,7	35,2	38,5
Втрати	13,4	10,2	1,5	0,2

До складу фракцій обох зразків рідини в найбільшій кількості входять парафіно-нафтоєні вуглеводні.

Збільшення парафіно-нафтоєнових вуглеводнів у фракції 285–354°С зразка після нальоту 3600 год (80,5 %) зумовлено термодеструктивними процесами ароматичних вуглеводнів і згущувача.

Збільшення ароматичних і олефінових вуглеводнів у залишках 354 °С обох зразків може бути обумовлено дегідруванням парафінових і нафтоєнових вуглеводнів.

Великі втрати від розділення обох зразків рідини обумовлені наявністю в них високомолекулярного згущувача.

### Висновки

Результати досліджень вуглеводневого складу зразка товарної рідини FH-51 і зразка рідини після 3600 год нальоту показали наявність перебігу процесів термоокиснювальної деструкції.

Наслідком таких хімічних перетворень є процеси:

- деалкілування нафтових вуглеводнів і додаткового утворення парафінових вуглеводнів;
- дегідрування парафінових і нафтових вуглеводнів, що зумовили утворення олефінових вуглеводнів;
- деструкції високомолекулярного згущувача.

Такі перетворення у хімічному складі гідравлічної рідини зумовлюють суттєві зміни показників якості, що було досліджено раніше авторами цієї роботи [1].

Так, встановлено, що кінематична в'язкість за температури 50 °С гідравлічної рідини FH-51 після 3600 год нальоту зменшується; температура спалаху у відкритому тиглі та кислотне число збільшуються.

Отримані результати досліджень підтверджують, що діючу систему контролю якості гідравлічних рідин науково не обґрунтовано. Вона не може забезпечити сучасні високі вимоги до збереження експлуатаційної якості робочої рідин для гідравлічної системи літака.

#### Література

1. Соловійов А.М., Нетреба Ж. М., Кузнєцова О.Я. Аналіз сучасного стану системи контролю якості гідравлічних рідин // Вісн. НАУ. – 2006. – №1. – С. 118–121.
2. Пинчук Г.А., Покалюк А. И., Тебеніхин Е. Ф. Технологія топлива, смазочних матеріалів и води. – М.: Трансжелдориздат, 1954. – 351 с.
3. Смидович Е.В. Технологія переробки нафти и газа. Ч. 2. – М.: Химия, 1966. – 386 с.
4. Химия нафти и газа / Под ред. В.А. Проскуракова, А. Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1989. – 422 с.

Стаття надійшла до редакції 05.09.07.