

Химия и технология топлив и масел

2(564)'2011

Научно-технический журнал
Издается с 1956 года
Выходит один раз в два месяца

Свидетельство о регистрации
№ 01441.
Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

Издается в США фирмой
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Главный редактор
А. И. Владимиров

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян

Редакционная коллегия
И. Б. Грудников
Л. Е. Злотников
Ю. Л. Ищук
И. П. Карлин
В. Л. Лашхи
А. Лукса
Б. К. Нефедов
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин

Издается в Российском
государственном университете
нефти и газа им. И. М. Губкина

Включен в перечень изданий
Высшей аттестационной комиссии
Министерства образования
и науки РФ

Содержание

ИНСТИТУТУ НЕФТЕХИМПЕРЕРАБОТКИ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН – 55 ЛЕТ

- И. Р. Хайрудинов, О. Ю. Панченко,
А. И. Быстров, Ф. М. Султанов.* 3
Определение экспресс-методами выхода товарной продукции
при переработке газовых конденсатов Казахстана
- Р. Р. Везиров.* 7
Реконструкция блока разделения
продуктов висбрекинга
- А. А. Мухамедзянова, А. А. Хайбуллин,
Э. Г. Теляшев, Р. Н. Гимаев.* 10
Получение нефтяного пека из остатков переработки нефти
- В. И. Глазунов, А. Б. Магид, Э. Р. Ахмадиева.* 14
Опыт освоения программы «Эколог-Шум»

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Альтернативные топлива

- Дзунли Тиу, Сяоху Фан, Хонъю Дзоу.* 17
Производство биодизеля из непищевого сырья
- К. Е. Панкин, Ю. В. Иванова, Р. И. Кузьмина, С. Н. Штыков.* 23
Сравнение жидких биотоплив с нефтяными топливами
по эксплуатационным характеристикам

Аппаратурное оформление процессов

- Вей Фан, Сю Хао, Юанюан Сю, Ёнван Ли.* 26
Моделирование замены катализатора синтеза
Фишера–Тропша в барботажном суспензионном
реакторе колонного типа

ИССЛЕДОВАНИЯ

- А. А. Гайле, А. С. Ерженков, Л. Л. Колдобская,
И. А. Соловых.* 35
Фазовое равновесие жидкость — жидкость
в системах насыщенные углеводороды — арены C₆–C₈ —
смешанный экстрагент
- А. М. Мустафаев, Г. А. Гусейнова, Н. М. Алиева,
Я. Г. Абдуллаев, П. Ш. Мамедова, Д. М. Кулиева.* 39
Антимикробные свойства модифицированных акрилонитрилом
олигомеров пропилена
- Ф. С. Аль-Хазми, А. А. Аль-Гамди, А. С. Фаидах,
Е. Х. Эль-Моссалями, Ф. М. Аль-Новайзер.* 42
Новый метод получения комплексов наночастиц
диоксида титана, сульфида кадмия и диоксида кремния
с соединениями 2,2-бипиридина
- А. Аль-Оваис, Е. Х. Эль-Моссалями,
М. А. Шах, Х. М. Арафа.* 47
Получение наноигол гидроксида магния

ЭКОЛОГИЯ

- Т. К. Ветрова, В. А. Морозов, В. А. Дорогочинская,
О. В. Сысоева, Б. П. Тонконогов.* 51
Улучшение экологических свойств товарного мазута

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

- Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковинова, Д. Р. Шпербер.* 53
Источники образования нефтешламов
и методы их утилизации

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

2⁽⁵⁶⁴⁾'2011

Редактор

Н. Н. Петрухина

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

119991,
ГСП-1, Москва, В-296,
Ленинский просп., 65.
РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина,
редакция «ХТТМ»

Телефон/факс: (499) 135-8875
e-mail: htm@list.ru

Формат 60 x 84 1/8.
Бумага мелованная и офсетная.
Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7.
Тираж 1000 экз.

Отпечатано ООО «Стринг»
E-mail: String_25@mail.ru

Contents

INSTITUTE OF PETROCHEMICAL PROCESSING, REPUBLIC OF BASHKORTOSTAN — 55 YEARS	
<i>I. R. Khairudinov, O. Yu. Panchenko, A. I. Bystrov, and F. M. Sultanov.</i>	3
Determination of the Yield of Commercial Product in Processing Kazakhstan Gas Condensates	
<i>R. R. Vezirov.</i>	7
Revamping of the Visbreaking Product Separation Block	
<i>A. A. Mukhamedzyanova, A. A. Khaibullin, E. G. Telyashev, and R. N. Gimaev.</i>	10
Production of Petroleum Pitch from Oil Refinery Residues	
<i>V. I. Glazunov, A. B. Magid, and E. R. Akhmadieva.</i>	14
Experience in Introducing The “Ekolog-Shum” Program	
<hr/>	
CURRENT PROBLEMS	
Alternative Fuels	
<i>Junli Qiu, Xiaohu Fan, and Hongyu Zou.</i>	17
Production of Biodiesel from Inedible Feedstock	
<i>K. E. Pankin, Yu. V. Ivanova, R. I. Kuz'mina, and S. N. Shtykov.</i>	23
Comparison of the Performance Characteristics of Liquid Biofuels and Petroleum Fuels	
Process Implementation	
<i>Wei Fan, Xu Hao, Yuanyuan Xu, Yongwang Li.</i>	26
Modeling of Catalyst Replacement in Fischer—Tropsch Synthesis in a Slurry Bubble Column Reactor	
<hr/>	
RESEARCH	
<i>A. A. Gaile, A. S. Erzhenkov, L. L. Koldobskaya, and I. A. Solovykh.</i>	35
Liquid—Liquid Phase Equilibrium in Saturated Hydrocarbon — C ₆ —C ₈ Arene—Mixed Extractant Systems	
<i>A. M. Mustafaev, G. A. Guseinova, N. M. Alieva, Ya. G. Abdullaev, P. Sh. Mamedova, and D. M. Kulieva.</i>	39
Antimicrobial Properties of Propylene Oligomers Modified With Acrylonitrile	
<i>F. S. Al-Hazmi, A. A. Al-Ghamdi, A. S. Faidah, E. H. El-Mossalmy, and F. M. Al-Nowaiser.</i>	42
A Novel Technique to Synthesize Nanoparticles of Titanium Dioxide, Cadmium Sulfide, and Silicon Dioxide, Capped with 2,2-Bipyridine Compounds	
<i>A. Al-Owais, E. H. El-Mossalmy, M. A. Shah, and H. M. Arafa.</i>	47
Fabrication of Magnesium Hydroxide Nanoneedles	
<hr/>	
ECOLOGY	
<i>T. K. Vetrova, V. A. Morozov, V. A. Dorogochinskaya, O. V. Sysoeva, and B. P. Tonkonogov.</i>	51
Improvement of the Environmental Properties of Commercial Residual Fuel Oil	
<hr/>	
REVIEWS	
<i>E. R. Shperber, T. N. Bokovikova, and D. R. Shperber.</i>	53
Sources of Formation and Methods of Utilization of Oil Sludges	

И. Р. Хайрудинов, О. Ю. Панченко, А. И. Быстров, Ф. М. Султанов

Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан,
Атырауский институт нефти и газа (Казахстан)

Определение экспресс-методами выхода товарной продукции при переработке газовых конденсатов Казахстана

Рассматривается возможность применения ранее разработанных экспресс-методов для определения выхода базовых фракций газовых конденсатов месторождений Карачаганака, Тенгиза и Жанажоль на установке атмосферно-вакуумной перегонки. Представлен выход товарных продуктов при переработке этих газоконденсатов на гипотетическом НПЗ.

Ключевые слова: газовый конденсат, разгонка по Энглеру, фракционный состав, экспресс-методы, материальный баланс НПЗ.

В работе [1] для прогнозирования выхода продуктов переработки газового конденсата (ГК) предложено использовать «паспорт качества», включающий ограниченные данные о химическом составе ГК. Для получения этих данных применяется специальное аналитическое оборудование, позволяющее определить состав сырья по содержанию *n*-парафинов до C₇ или C₁₉. В настоящей работе рассмотрена возможность использования для

прогнозирования выхода базовых фракций разгонок по Энглеру (ГОСТ 2177) и на аппарате АРН-2 (ГОСТ 11011) до температуры 180–200 °С. Данные разгонки ГК Жанажоль (скважина 16) по Энглеру приведены в **табл. 1**.

Затем преобразуют эти данные к виду, удобному для использования экспресс-методики, применяя статистическую обработку данных с использованием аппроксимационных зависимостей (полиномов 5-го порядка), даю-

щих высокую степень адекватности эмпирической зависимости. Значения относительной плотности как функции температуры получены путем статистической обработкой данных разгонки сырья на аппарате АРН-2. Полученные выходы (% мас.) фракций ГК месторождения Жанажоль приведены в **табл. 2**.

Предложенный метод применим для предварительной оценки потенциального содержания (в % мас.) фракций ГК при наличии

Таблица 1

Температура, °С	Отгоняется до температуры, % об.	Температура, °С	Отгоняется до температуры, % об.	Температура, °С	Отгоняется до температуры, % об.
70	2	150	18	230	35
80	3	160	20	240	38
90	5	170	22	250	40
100	7	180	25	260	43
110	9	190	27	270	45
120	11	200	29	280	49
130	14	210	31	290	53
140	16	220	34	300	55

Таблица 2

Температура выкипания при разгонке по ГОСТ 2177, °С	Выход фракции, % об.	Суммарный выход, % об.	Плотность, кг/м ³	Выход фракции, % мас.	Суммарный выход, % мас.
н.к.–60	1,08	1,08	672,2	1,65	1,65
60–120	10,18	11,26	741,5	10,36	12,01
120–180	13,44	24,7	786,6	13,78	25,79
180–240	13,13	37,82	814,6	11,69	37,48
240–300	17,71	55,53	833,7	8,92	46,4
300–360	25,48	81,02	851,8	8,31	54,71
Остаток >360	18,98	100	911	32,19	86,9

Таблица 3

Компоненты и фракции	Температура кипения компонента или конца кипения фракции, °С	Данные для ГК месторождения								
		Карачаганак			Тенгиз			Жаназоль		
		выход компонента или фракции, % мас.	суммарный выход, % мас.	плотность, кг/м ³	выход компонента или фракции, % мас.	суммарный выход, % мас.	плотность, кг/м ³	выход компонента или фракции, % мас.	суммарный выход, % мас.	плотность, кг/м ³
N ₂	-195,8	0,002	0	808	0,001	0	808	0	0	808
CH ₄	-161,5	0,194	0,2	242,3	0,134	0,14	242,3	0	0	242,3
C ₂ H ₆	-88,6	0,581	0,78	393,3	0,391	0,53	393,3	0	0	393,3
CO ₂	-78,6	0,129	0,91	812,2	0,069	0,6	812,2	0	0	812,2
H ₂ S	-56	0,299	1,2	786,1	0,16	0,76	786,1	0	0	786,1
C ₃ H ₈	-42,07	0,439	1,64	501,8	0,285	1,04	501,8	0,106	0,11	501,8
изо-C ₄ H ₁₀	-11,72	0,106	1,75	557,2	0,057	1,1	557,2	0,191	0,3	557,2
н-C ₄ H ₁₀	-0,5	0,198	1,95	578,8	0,116	1,21	578,8	0,75	1,05	578,8
RSH	21	0,3	2,25	852	0,05	1,26	852	0,18	1,23	852
изо-C ₅ H ₁₂	27,7	0,97	3,22	619,6	2,5	3,76	619,6	0,796	2,02	619,6
н-C ₅ H ₁₂	36,2	1,01	4,23	626,2	2,79	6,55	626,2	1,384	3,41	626,2
C ₆	80	6,04	10,27	698,4	2,94	9,49	698,4	2,23	5,64	698,4
80-90	90	1,522	11,79	712,6	1,56	11,05	709,8	2,36	8	709,8
90-105	105	4,92	16,71	714	4,92	15,97	717,7	2,2	10,2	717,7
105-120	120	3,86	20,57	737,6	3,86	19,83	731,5	4,46	14,66	731,5
120-130	130	3,38	23,95	737,2	3,38	23,21	743,2	2,26	16,92	743,2
130-140	140	3,1	27,05	754,5	3,1	26,31	757,1	2,46	19,38	757,1
140-150	150	2,6	29,65	761,3	2,6	28,91	757,2	2,33	21,71	757,2
150-160	160	3,04	32,69	765,4	3,04	31,95	769,1	2,33	24,04	769,1
160-170	170	3,02	35,71	775,8	3,02	34,97	774,6	2,2	26,24	774,6
170-180	180	2,81	38,52	780	2,81	37,78	780,6	2,36	28,6	780,6
180-190	190	2,154	40,67	785	2,65	40,43	783,9	4,12	32,72	783,9
190-200	200	2,425	43,1	790,2	2,422	42,86	791,2	1,606	34,32	791,2
200-210	210	2,452	45,55	807,4	2,449	45,3	802,2	1,527	35,85	802,2
210-220	220	2,469	48,02	797,1	2,467	47,77	804,1	1,456	37,31	804,1
220-230	230	2,476	50,5	804,5	2,476	50,25	812	1,392	38,7	810
230-240	240	2,474	52,97	806	2,475	52,72	817,7	1,332	40,03	811,7
240-250	250	2,463	55,43	814,1	2,464	55,19	821,3	1,278	41,31	821,3
250-260	260	2,442	57,87	823,1	2,445	57,63	824	1,228	42,54	824
260-270	270	2,412	60,29	829,1	2,416	60,05	832,3	1,182	43,72	830
270-280	280	2,373	62,66	834,4	2,378	62,42	837,9	1,139	44,86	831,1
280-290	290	2,326	64,99	838,1	2,331	64,76	836,8	1,099	45,95	832
290-300	300	2,271	67,26	838,3	2,277	67,03	837,7	1,061	47,02	834
300-310	310	2,209	69,47	840,9	2,216	69,25	844,6	1,027	48,04	836,6
310-320	320	2,141	71,61	845	2,148	71,4	846,2	0,994	49,04	839
320-330	330	2,066	73,67	856,9	2,074	73,47	859,4	0,963	50	840
330-340	340	1,986	75,66	863,4	1,994	75,47	870,9	1,53	51,53	842
340-350	350	1,902	77,56	866,5	1,911	77,38	875,7	1,577	53,11	847
350-360	360	1,815	79,38	868,7	1,824	79,2	876,5	1,625	54,73	849
360-370	370	1,725	81,1	874,4	1,734	80,93	872,6	1,675	56,41	851
370-380	380	1,633	82,74	876,6	1,642	82,58	873,8	1,726	58,13	854,7
380-390	390	1,54	84,28	878,2	1,55	84,13	874,2	1,779	59,91	860
390-400	400	1,447	85,72	883,6	1,456	85,58	874,1	1,833	61,74	871
400-425	425	3,214	88,94	915	3,237	88,82	915	4,832	66,57	890
425-450	450	2,659	91,6	918,2	2,681	91,5	918,2	5,21	71,78	911,4
450-475	475	2,148	93,74	926,1	2,167	93,67	926,1	5,617	77,4	936
475-500	500	1,694	95,44	938,7	1,711	95,38	938,7	6,057	83,46	940
Остаток >500°С	560	4,562	100	945,3	4,622	100	945,3	16,542	100	945

только данных разгонки по ГОСТ 2177.

Наиболее точные результаты дает метод продления кривой истинных температур кипения (ИТК) неполной разгонки (до 180°C) сырья на аппарате АРН-2 [2]. В табл. 3 представлены данные о выходе и плотности фракций ГК, выкипающих до 180°C (курсивом), и полученные методом продления кривой ИТК [2].

Результаты расчетов достаточно точно совпадают с экспериментальными данными, полученными с использованием кривой ИТК. Коэффициент детерминации R^2 находится в диапазоне 0,995–0,999 во всех трех случаях, что подтверждает высокую адекватность разработанных математических моделей.

Так как модели представляют собой непрерывные функции выходов фракций от температуры, то согласно методу [2] можно составить баланс выходов базовых фракций. В табл. 4 представлен материальный баланс переработки анализируемых ГК на установке АВТ.

Используя продленные кривые ИТК ГК, можно рассчитать материальный баланс гипотетического НПЗ, работающего по обобщенной типовой схеме переработки ГК. Поточная схема такого НПЗ включает установки фракционирования сырья, гидрообессеривания, гидроочистки, каталитического крекинга и риформинга, газофракционирования и производства серы из сероводорода [3]. Результаты расчетов по балансовому методу [3] для ГК, рассмотренных в табл. 3, представлены в табл. 5.

Обобщая используемые нами экспресс-методы, можно представить структурную схему (см. рисунок), позволяющую выбирать методы определения выхода базовых фракций в зависимости

Таблица 4

Наименование	Выход фракций (% мас.) при переработке ГК месторождения		
	Карачаганак	Тенгиз	Жаназоль
<i>Поступило</i>			
Сырье — стабильный ГК	100	100	100
Итого	100	100	100
<i>Получено</i>			
Растворенные газы	2,25	1,26	1,23
Фракция, °С			
28–62	1,89	5,06	2,08
62–85	5,78	2,81	2,12
85–180	33,39	33,44	27,01
180–360	35,71	36,2	22,84
360–500	17,9	18,04	29,44
Остаток >500°C	2,48	2,59	14,67
Потери	0,6	0,6	0,6
Итого	100	100	100



Таблица 5

Продукция	Выход (% мас.) при переработке ГК месторождения		
	Карачаганак	Тенгиз	Жаназоль
Бензин А-76 неэтилированный (АИ-80)	33,33	32,18	28,51
Дизельное топливо	45,54	46,14	33,26
Мазут М-100	8,46	8,63	25,02
Фракция C ₃ –C ₄	2,88	2,88	3,32
Газ сухой	4,42	4,75	4,4
Сера техническая	0,77	0,77	0,8
Кокс выжигаемый	0,71	0,72	1,1
Пентан-изопетановая фракция	1,41	1,37	0,87
Потери (общие)	2,49	2,56	2,70
Всего	100	100	100

от исходных данных о газоконденсатном сырье и требуемых точности и достоверности результатов.

Приведенные результаты обработки информации о качестве стабильных ГК и алгоритмы их интерпретации свидетельствуют

об универсальности предложенных экспресс-методов определения выхода товарной продукции при переработке ГК Казахстана.

The possibility of utilizing previously developed fast methods for determining the yield of the basic gas condensate fractions from Karachaganak, Tengiz, and Zhanazhol fields in an atmospheric-vacuum distillation unit is examined. The yield of commercial products in processing these gas condensates at a hypothetical oil refinery is presented.

Key words: *gas condensate, Engler distillation, distillation curve, fast methods, OR material balance.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хабибуллин С. Г., Панченко О. Ю., Быстров А. И. и др. — Сфера Нефтегаз. — 2010. — № 1. — С. 88–91.
2. Панченко О. Ю., Быстров А. И., Хабибуллин С. Г. и др. — Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка — 2010». — Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. — С. 238–240.
3. Хабибуллин С. Г., Быстров А. И., Панченко О. Ю. и др. — Сфера Нефтегаз. — 2010. — № 1. — С. 86–87.

*Сердечно поздравляем
коллектив Института нефтехимпереработки
Республики Башкортостан
с 55-летием!*

*Желаем дальнейших успехов
в профессиональной деятельности,
роста благосостояния
и крепкого здоровья.*

*Редколлегия журнала
"Химия и технология топлив и масел"*

Р. Р. Везилов

Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан

Реконструкция блока разделения продуктов висбрекинга

На примере установки висбрекинга на одном из российских НПЗ рассмотрены недостатки проектного варианта блока разделения продуктов. Определены причины его неэффективной работы и быстрого закоксовывания оборудования. Представлены разработанные и реализованные технологические решения, направленные на улучшение работы этого блока.

Ключевые слова: висбрекинг, блок разделения продуктов, коксообразование, тяжелый газойль каталитического крекинга.

Причиной широкого внедрения процесса висбрекинга являются относительно небольшие капитальные и эксплуатационные затраты*. Несмотря на кажущуюся простоту блока разделения продуктов висбрекинга, он требует правильного технологического и инженерного оформления. В настоящей статье анализируется опыт реконструкции блока разделения продуктов процесса висбрекинга с реакционной камерой.

В 2000 г. на одном из российских НПЗ был проведен конкурс по выбору разработчика базового проекта реконструкции установки термического крекинга (ТК) под процесс висбрекинга с реакционной камерой с восходящим потоком сырья с увеличением производительности установки. По результатам конкурса, в котором участвовал и ГУП «ИНХП РБ», была выбрана другая организация. В 2001–2010 гг. были осуществлены разработка базового и рабочего проектов, поставка оборудования и строительно-монтажные работы. В 2010 г., до пуска в эксплуатацию новой вертикальной печи, установка была введена в эксплуатацию с использованием существующей шатровой печи мощностью 67 млн. кДж/ч.

*Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — 378 с.

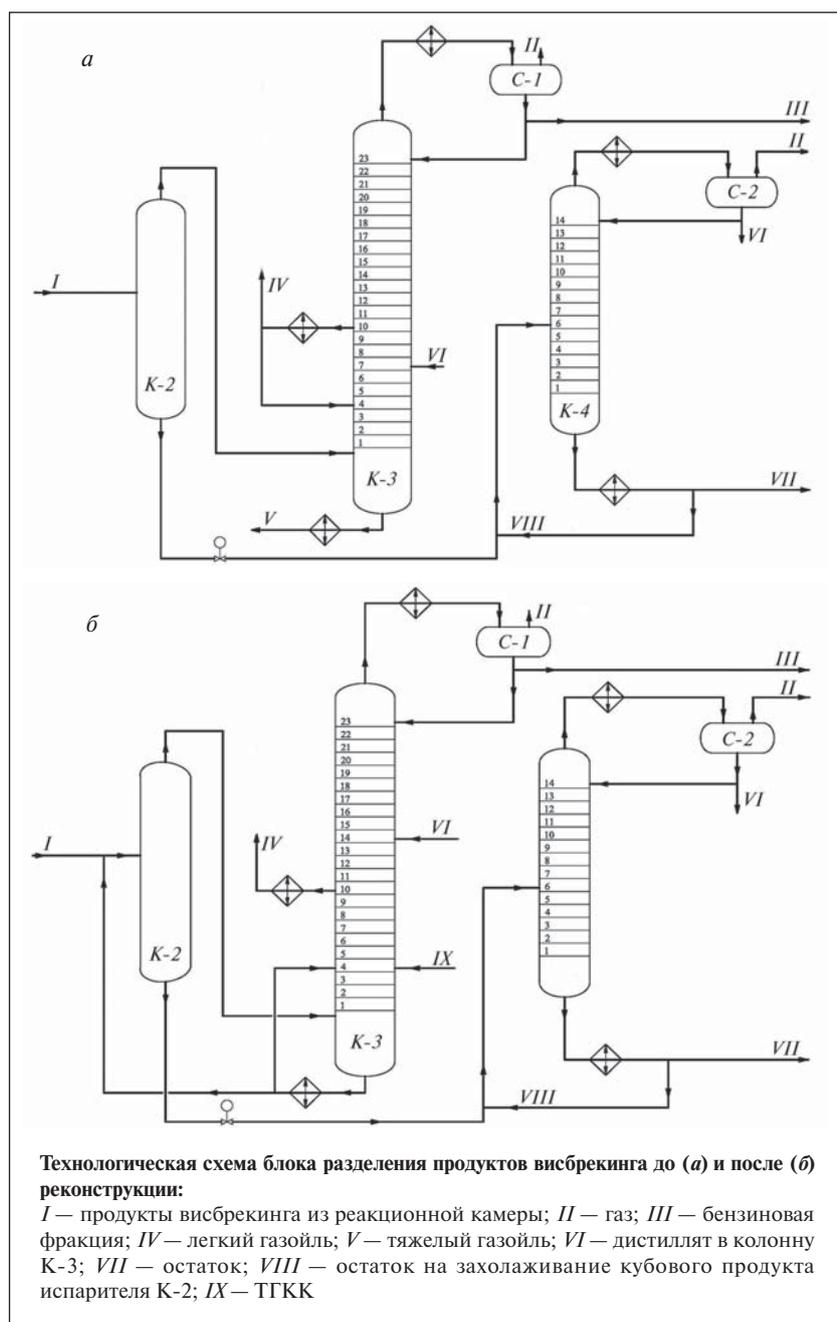
В разработанной технологии была сохранена схема ректификации продуктов ТК, включающая испаритель высокого давления К-2, пары из которого подвергаются фракционированию в колонне К-3, а остаток — стабилизации в колонне низкого давления К-4 (рис. 1, а). Данная схема характерна для типовых установок ТК и, несмотря на ряд недостатков, используется на установках висбрекинга некоторых НПЗ (как правило, на реконструированных установках ТК). Однако в данном случае блок разделения продуктов висбрекинга был разработан с целым рядом серьезных ошибок.

После 1 мес работы установка была остановлена из-за закоксовывания колонны К-3 до 10 тарелки с низа включительно. Причиной закоксовывания стали слишком высокий уровень жидкости в испарителе К-2, переброс пены из К-2 в колонну К-3 и продолжительное пребывание тяжелого остатка в кубе колонны К-3 при высокой температуре. Кроме того, технологией и проектом не было предусмотрено захолаживание продукта висбрекинга на выходе из реакционной камеры К-1, что приводило к высокой температуре в кубе испарителя К-2 и сильному пенообразованию в нем.

При температурах выше 400°C остаток висбрекинга склонен

к пенообразованию вследствие продолжения реакций крекинга, а также полимеризации и поликонденсации. Вторичные асфальтены являются хорошими стабилизаторами пены и чем выше их содержание в продукте (чем тяжелее сырье), тем стабильнее пена при прочих равных условиях. В ряде случаев для эффективной борьбы с пеной в процессе висбрекинга необходимы специальные технологические решения. По этим причинам рассматривать в данной схеме высокотемпературный сепаратор высокого давления К-2 как простой сепаратор «газ—жидкость» недопустимо.

Ввод легкого дистиллята, отбираемого сверху колонны К-4, был предусмотрен на высокотемпературную 7-ю с низа тарелку колонны К-3, поэтому его введение в колонну К-3 вызывало резкое вскипание и унос остатка в верхнюю часть колонны. Кроме того, циркуляционное орошение К-3 осуществлялось подачей легкого газойля с 10-й тарелки на 4-ю после его незначительного охлаждения. Испарение легкого газойля также вызывало значительное увеличение объема паров и усугубляло вынос остатка с верхним продуктом колонны К-3. По этой причине бензин и легкий газойль, отбираемые из колонны К-3, имели черный цвет.



Аналогичная картина наблюдалась и в колонне К-4, что было вызвано высокой точкой ввода (на 6-ю тарелку) кубового продукта из испарителя К-2 и недостаточным захлаживанием кубового продукта перед подачей его в К-4. Большая разность температур зоны питания и верха К-4 (более 200°), недостаточная высота зоны питания при наличии в верхней части всего 8-ми тарелок обусловили унос остатка с верхним

продуктом колонны К-4 и его черный цвет. Капельный унос черного продукта газом из газосепаратора С-2 колонны К-4 привел к забраковыванию большого объема бензина каталитического крекинга, поскольку переработка газа висбрекинга из К-4, жирного газа и бензина каталитического крекинга на этом НПЗ осуществляется совместно.

Необходимо отметить, что описанные проблемы на уста-

новке висбрекинга наблюдались при производительности 70–80% от проектной и относительно низкой степени конверсии. При увеличении производительности и степени конверсии указанные проблемы усугубляются еще больше.

Для нормализации работы установки висбрекинга специалистами ГУП «ИНХП РБ» был реализован ряд технологических решений (рис. 1, б). Ввод дистиллята из колонны К-4 в К-3 осуществлен на 14-ю тарелку, значительно уменьшено (вплоть до полного исключения) количество легкого газойля, подаваемого с 10-й тарелки К-3 на 4-ю, снижена температура ввода остатка испарителя К-2 в К-4 и установлен минимально возможный уровень жидкости в К-2. Следующий пробег установки висбрекинга в течение 2 мес свидетельствовал об эффективности реализованных технологических решений: качество бензина и легкого газойля из колонны К-3 отвечало нормам, цвет верхнего продукта К-4 стал стабильно светло-соломенным.

Однако технологические решения по исключению застывания продукта при высокой температуре в кубе К-3 и подаче квенчинга в переток К-1–К-2 для прекращения реакции по ряду объективных причин не были реализованы. Через 2 мес. эксплуатации установки, несмотря на «мягкий» режим работы, в кубе К-3 было предсказуемо обнаружено значительное количество кокса из-за продолжительного пребывания в кубе тяжелого остатка вторичного происхождения при высокой температуре.

Далее были реализованы подача тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК) на 4-ю тарелку колонны К-3, подача циркуляционного орошения — кубового продукта колонны К-3 через сырьевой теплообменник на 4-ю тарелку К-3 и подача охлажден-

ного остатка из куба К-3 в переток К-1–К-2 для прекращения реакции. После этого установка была выведена на приемлемый в рамках реализованной схемы режим работы с получением продуктов, отвечающих нормам.

Подача ТГКК на 4-ю тарелку колонны К-3 в данном случае обеспечивает не только необходимый съем тепла парообразных продуктов реакции, поступающих из К-2, но и эффективное захлаживание продуктов реакции из реакционной камеры, так как ТГКК в составе кубового продукта К-3 подается в переток К-1–К-2.

Полициклические ароматические углеводороды ТГКК являются хорошими разбавителями реакционноспособных асфальтенов вторичного происхождения и в значительной степени предотвращают нежелательные реакции их полимеризации и поликонденсации, приводящие к образованию устойчивой пены. Кроме того,

постоянная подача ТГКК в куб К-3 обеспечивает значительно меньшее время пребывания при высокой температуре тяжелого остатка в кубе К-3. В варианте без подачи ТГКК в куб К-3 поступает лишь небольшое количество тяжелого газойля висбрекинга, уносимого парами из К-2 в условиях однократного испарения.

Реализованные технологические решения не устранили полностью все допущенные на стадии разработки и проектирования ошибки, так как их исправление требует продолжительного времени и значительных затрат, но позволили эксплуатировать установку с удовлетворительным для решения текущих задач НПЗ результатом. Основными технологическими ошибками разработчиков базового и рабочего проектов, обусловившими, по сути, невозможность эксплуатации установки висбрекинга, явились:

- отсутствие захлаживания продуктов реакции на выходе из реакционной камеры;

- высокий уровень жидкости в испарителе К-2;

- низкая точка подачи в колонну К-3 дистиллята из колонны К-4;

- неправильная организация циркуляционного орошения колонны К-3;

- неправильное техническое оформление колонны К-4.

Таким образом, несмотря на кажущуюся простоту блока разделения продуктов процесса висбрекинга (как с реакционной камерой, так и печного), несоблюдение ряда важных принципов его разработки и проектирования, учитывающих особенности свойств продуктов и протекающих процессов, приводит к низкой эффективности и даже невозможности эксплуатации промышленных установок висбрекинга.

The drawbacks of the planned version of the product separation block are examined on the example of a visbreaking unit at a Russian oil refinery. The causes of its inefficient operation and rapid coking of the equipment are determined. The process solutions to improve the operation of this block which were developed and implemented are presented.

Key words: visbreaking, product separation block, coking, heavy catalytic gasoil.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

В книге изложены требования к качеству вырабатываемых и перспективных автомобильных бензинов.

Приведено краткое описание современных технологических процессов переработки нефти с целью получения бензиновых компонентов. Рассмотрено производство различных оксигенатов — высокооктановых кислородсодержащих соединений, применяемых в составе автобензинов.

Подробно охарактеризованы физические, химические и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

Рассмотрены вопросы контроля качества, транспортирования, хранения и применения автобензинов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, работников автотранспортных предприятий, а также бизнесменов, экономистов и менеджеров этих отраслей.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 192 с.

А. А. Мухамедзянова, А. А. Хайбуллин, Э. Г. Теляшев, Р. Н. Гимаев

Башкирский государственный университет,
Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Салават,
Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан

Получение нефтяного пека из остатков переработки нефти

Рассмотрена возможность производства нефтяных пеков из тяжелой смолы пиролиза, тяжелого дистиллята, образующегося при получении пека из тяжелой смолы пиролиза, и тяжелого газойля каталитического крекинга. Исследованы состав и физико-химические свойства полученных нефтяных пеков и промежуточных продуктов процесса. Показана принципиальная возможность получения изотропных волокнообразующих нефтяных пеков с выходом 20–23,1% мас. из тяжелой смолы пиролиза на установке с реактором периодического действия.

Ключевые слова: получение пеков, тяжелая смола пиролиза, декантоиль, нефтяные волокнообразующие пеки, установка периодического действия.

Технология производства и качество нефтяных пеков зависят от свойств используемого сырья. Для получения пропиточных, связующих и волокнообразующих пеков используют высокоароматизированные остатки переработки нефти и нефтехимии. За рубежом нефтяные пеки получают из смолы пиролиза, крекинг-остатков или тяжелого газойля каталитического крекинга — декантоиля [1–3].

В ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ» в масштабе укрупненных пилотных установок испытан разработанный совместно с УГНТУ и БашГУ процесс получения нефтяных пеков из тяжелой смолы пиролиза бензина (ТСП1) [3].

Цель данной работы — исследование возможности получения нефтяных волокнообразующих пеков из следующего сырья:

- тяжелой смолы пиролиза (ТСП2) производства этилена ЭП-300 в ОАО «Салават-нефтеоргсинтез»;
- тяжелого дистиллята (ТД) с укрупненной пилотной установки получения пека из тяжелой смолы пиролиза ОАО «Уфаоргсинтез»;
- декантоиля (ДО) с установки каталитического крекинга Павлодарского НПЗ.

Состав и физико-химические свойства перечисленного сырья приведены в табл. 1.

Смола пиролиза ТСП2 соответствует усредненным характеристикам ТСП1, вырабатываемой при пиролизе бензина в ОАО «Уфаоргсинтез». Декантоиль Павлодарского НПЗ имеет достаточно высокую плотность, весьма широкий фракционный состав, но по сравнению с другими видами сырья он менее ароматичен и имеет меньшую коксуемость.

При изучении условий получения пеков из ТД и ДО было установлено, что выход пеков, полученных термообработкой в сравнительно мягком температурном режиме, составляет 6–12% мас. В этой связи, использование данного сырья для производства пека нецелесообразно. Поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием в качестве сырья тяжелой смолы пиролиза ТСП2.

Для исследования процесса образования пека из ТСП2 на установке с реактором периодического действия в условиях, моделирующих получение пека на укрупненной установке, были проведены четыре трехстадийных опыта.

На стадии I смолу пиролиза нагревали в печи до 300°C под

давлением 1 МПа. Нагретую смолу под давлением 0,1 МПа подавали в разогретый до 300°C реактор до его заполнения жидкой реакционной массой на 50–60% (около 40 кг реакционной массы). Дистиллятные продукты однократного испарения отводили через конденсатор-холодильник с водяным охлаждением и собирали в емкости.

На стадии II жидкую реакционную массу выдерживали в реакторе под давлением 0,5 МПа при температуре 340°C и подаче 0,5 кг/ч перегретого водяного пара в течение 4 ч.

Стадию III процесса в опытах 1 и 2 проводили при атмосферном давлении, температуре 340°C и расходе перегретого пара 2 кг/ч до получения пека с температурой размягчения 185–195°C. В опытах 3 и 4 стадию III проводили под вакуумом (остаточное давление — 5,3–6,6 кПа) при температуре 300°C и продолжительности выдержки около 15 ч. Перед созданием вакуума температуру снижали до 150–250°C. По завершении выдержки под вакуумом после охлаждения реакционной массы в течение 5–6 ч до 180–200°C постепенно повышали давление. Таким образом, общая продолжительность стадии выдержки под вакуумом составляла около 20 ч.

Таблица 1

Показатели	Сырье			
	ТСП1 [3]	ТСП2	ТД	ДО
Плотность, кг/м ³	1035	1042	998,3	996,5
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	11,4	9,9	0,5	0,12
Молекулярная масса	260	243	206	216
Элементный состав, % мас.				
углерод	91,7	91,9	90,2	88,2
водород	8	7,7	8,5	8,9
сера	0,2	0,3	–	1,42
Разгонка по Энглеру, °С				
н.к.	183	180	166	270
10% об.	215	207	258	279
20	240	213	270	286
30	259	221	282	303
40	284	228	290	315
50	312	238	297	325
60	335	261	313	346
70	364	294	327	363
80	392	301	352	377
90	455	–	362	417
95	468	–	–	458
к.к.	480	–	–	472
Групповой состав, % мас.:				
парафино-нафтеновые	4,4	1,3	3,9	1,2
ароматические				
легкие	3,3	Следы	2,8	0,6
средние	3,2	4,5	7,1	–
тяжелые	58,4	35,7	73,3	69,2
смолы				
бензольные	9,7	7,1	0,6	4,9
спиртобензольные	9,4	24,1	12,3	10,6
асфальтены	11,2	27	0	13,5
нерастворимые в толуоле	0,4	0,3	–	–
Температура вспышки, °С	72	73	72	–

Параметры процесса, выход дистиллятных продуктов и пека, физико-химические характеристики пеков, полученных на промежуточных и конечной стадиях, приведены в табл. 2.

Выход пека составляет 20–23,1% мас. Выход пека из ТСП1 и ТСП2 практически одинаков. В результате применения вакуума на стадии III (опыты 3 и 4) выход пека снижается на 1,7–3,1% мас., что можно объяснить более глубокой отгонкой низкомолекулярных компонентов реакционной массы.

Основное количество дистиллята (85,7–96,9%) отгоняется на стадии заполнения реактора в результате испарения жидкой части реакционной массы, обусловленного подачей перегретого водяного пара в нижнюю часть

реактора. В результате этого к концу стадии I в реакционном сепараторе образуется пек с температурой размягчения 97–112°C и коксуемостью 39–42,9% мас. Содержание α-, β- и γ-фракций в нем соответственно составляет 1,2–4,4; 70,8–79,5 и 18,7–23,6% мас., компоненты, нерастворимые в хинолине, отсутствуют (см. табл. 2). Таким образом, на данной стадии преимущественно протекают процессы испарения (отгонки) низкокипящих и уплотнения ненасыщенных и ароматических компонентов смолы с образованием β-фракции пека. Заметного накопления α-фракции в результате химических реакций не происходит. Так, в опыте 3 на стадии I степень превращения сырья в β-фракцию в результате химических процессов составляет

20,6% мас., а в α-фракцию – всего 0,3% мас.

Количество дистиллятных продуктов, отгоняемых на стадии выдержки под давлением 0,5 МПа при 340°C, невелико – 1,6–9,1% от суммарного выхода дистиллятов и газа в процессе. Тем не менее, физико-химические свойства и групповой состав реакционной массы на стадии II претерпевают существенные изменения: температура размягчения пека повышается с 97–112°C до 124–144°C, содержание α-фракции увеличивается с 1,2–4,4 до 13,9–19,6% мас. Количество α-фракции, образовавшейся на стадии II, намного выше содержания α-фракции в исходной ТСП2 и пеке, полученном на стадии I (см. табл. 2).

Содержание γ-фракции на стадии II уменьшается с 18,7–23,6 до 12,7–16,1% мас. Основным компонентом (69,1–72,7% мас.) реакционной массы остается β-фракция. Таким образом, на стадии II происходит достаточно интенсивное образование α-фракции из β-фракции. На стадии II дополнительного увеличения содержания β-фракции за счет низкомолекулярных соединений γ-фракции пекового остатка стадии заполнения практически не происходит. В небольшой степени возможно превращение β-фракции в γ-фракцию в результате деполимеризации или гидрирования атомарным водородом, выделяющимся при поликонденсации ароматических структур и дегидрировании конденсированных с ними нафтеновых фрагментов.

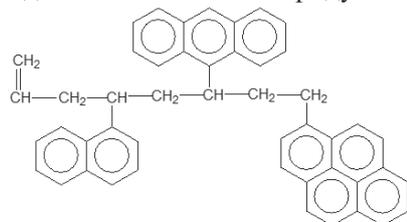
На стадии III первых двух опытов получены образцы пека с температурой размягчения соответственно 193 и 185°C. По групповому и элементному составам и молекулярной массе они близки изотропному пеку, полученному из ТСП1 [3], но отличаются от него несколько более низкими коксуемостью, плотностью и степенью ароматичности. Среднестатистическая

Таблица 2

Показатели	Номер опыта											
	1			2			3			4		
	Стадии											
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Продолжительность стадии, ч	12	4	3,75	12	3	4	10	4	12	12	4	16
Давление, МПа	0,1	0,5	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,5	$(5,3-6,6) \cdot 10^{-3}$	0,1	0,5	$(5,3-6,6) \cdot 10^{-3}$
Температура, °С												
на выходе из печи	300	—	—	300	—	—	300	—	—	300	—	—
в реакторе	300	340	340	300	340	340	300	340	300	300	340	300
подаваемого водяного пара	—	340	340	—	340	340	—	340	300	—	340	300
Расход, кг/ч												
сырья	9,7	—	—	9,9	—	—	10,1	—	—	10,2	—	—
водяного пара	—	0,5	2	—	0,6	2,2	—	0,6	2	—	0,5	1,7
Выход, % мас.												
пека	—	—	32,1	—	—	22,8	—	—	21,1	—	—	20
дистиллята	62,5	1,2	1,1	61,5	7	3,3	64,3	5,3	0	65,7	2,1	0
газа	—	—	0,7	—	—	1	—	—	0,5	—	—	0,5
Расход на пробы + потери*	—	—	8,4	—	—	4,4	—	—	8,8	—	—	11,7
<i>Характеристики получаемого пека</i>												
Температура размягчения, °С	106	144	193	112	139	185	97	124	227	100	142	227
Групповой состав – содержание фракции, % мас.												
α_1	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	0,6	Отс.	Отс.	0,9
α	1,2	19,6	25,1	2	—	23,8	1,8	13,9	20,5	4,4	16,5	25,8
β	71,3	69,2	66,7	70,8	69,1	67,9	79,5	72,7	76,7	72,5	70,8	70,7
γ	21,5	16	8,2	23,6	16,1	8,3	18,7	13,4	2,8	21,9	12,7	3,5
Коксуемость, % мас.	42,9	52,2	61,3	39	52,4	60,7	42,8	57	68	41,2	55,5	70,6
Плотность, кг/м ³	—	1210	1190	1181	1205	1189	1178	—	1209	1179	1192	1218
Элементный состав, % мас.												
C	—	—	93,57	—	—	94	—	—	93,26	—	—	93,48
H	—	—	5,95	—	—	5,98	—	—	6,13	—	—	5,85
S	—	—	0,08	—	—	0,09	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	—	0,24	—	—	—
Зольность, % мас.	—	—	0,2	—	—	0,16	—	—	0,16	—	—	0,12
Молекулярная масса	—	—	607	—	—	—	—	—	657	—	—	738

* В результате потерь дистиллятных продуктов с водой. В процессе, включающем отгонку с водяным паром под вакуумом, потери происходят через пароежекторный насос.

молекула пека имеет формулу $C_{47,36}H_{35,89}S_{0,015}N_{0,104}$ и степень ароматичности по Юркевичу $M_A = 5,27$ [4]. Ниже представлен один из возможных продуктов



Пеки, полученные в первом и втором опытах, отличаются низким содержанием серы (0,08–0,09% мас.), азота (0,24% мас.) и золы (0,16–0,2% мас.).

Компоненты, нерастворимые в хинолине, в них не содержатся.

Третий и четвертый опыты провели с целью выявления возможности уменьшения содержания γ -фракции в пеках до менее 5% мас. Как видно из табл. 2, проведение стадии III под вакуумом при температуре 300°С позволяет получать пеки с содержанием γ -фракции 2,8–3,5% мас. при сохранении неизменным содержания α_1 -фракции. При этом содержание α_1 -фракции достигает 0,6–0,9% мас., а температура размягчения повышается до 227°С. Коксуемость и плотность пеков увеличиваются до значений, характерных для по-

лученных из ТСП1 изотропных пеков с температурой размягчения 180–200°С [3].

В табл. 3 приведены данные о выходе α -, β - и γ -фракций в трех стадиях опыта 3. Как видно, степень превращения β -фракции в γ -фракцию на стадии III становится значительной и достигает 8,5% мас. на исходную ТСП2.

Степень превращения β -фракции в γ -фракцию более чем в 2 раза превышает степень превращения β -фракции в α -фракцию. Возможно это объясняется тем, что стадию III в опыте 3 проводили под вакуумом, способствующем отгонке легких продуктов

Таблица 3

Выход, % мас. на ТСП2	Стадии		
	I	II	III
β-Фракции	28,7	26	20,2
в том числе в результате			
концентрирования исходной β-фракции	8,1	8,1	8,1
химического накопления из γ-фракции	20,6	17,9	12,1
превращения в α-фракцию	-0,3	-3,9	-4
превращения в γ-фракцию*	—	-2,7	-8,5
α-Фракции	0,6	4,2	4,3
в том числе в результате			
концентрирования исходной α-фракции	0,3	0,3	0,3
химических превращений β-фракции и отгонки легкокипящих компонентов	0,3	3,9	4

* Для стадий II и III определен относительно выхода β-фракции на стадии I.

распада. Обнаруженное явление важно для увеличения выхода пека и улучшения его качества, в частности, получения пека с достаточно низким содержанием γ-фракции.

Характеристики побочных дистиллятных продуктов опыта I приведены в табл. 4. По результатам анализа группового химического состава выявлено, что они отличаются высокой ароматичностью, что определяет их высокую плотность. По мере перехода от стадии I к стадии III наблюдается утяжеление дистиллятных продуктов как по фракционному, так и по групповому химическому составу.

Дистилляты стадий I и II первого опыта близки по плотности, коксуемости и групповому составу, в частности, не содержат бензольных смол и асфальтенов. Содержание в них легких и тяжелых ароматических углеводородов невелико.

Но они различаются по фракционному составу, содержанию парафино-нафтеновых, средних ароматических углеводородов и спиртобензольных смол. Дистиллят стадии I отличается большим содержанием парафино-нафтеновых и тяжелых ароматических углеводородов, а также спиртобензольных смол. Дистиллят стадии II преимущественно (на 87,8% мас.) состоит из средних ароматических углеводородов.

Дистиллят стадии III тяжелее дистиллятов стадий I и II по фракционному и групповому составу — более 50% об. выкипает при температуре выше 350°C. Он в основном состоит из тяжелых ароматических углеводородов и спиртобензольных смол, содержит асфальтены. Этот дистиллят имеет примерно на порядок большую коксуемость.

Таким образом, экспериментально показана принципиальная

Таблица 4

Характеристики дистиллятных продуктов	Стадии		
	I	II	III
Выход, % мас.	62,5	1,2	4,2
Плотность, кг/м ³	990,4	990,8	1010
Коксуемость, % мас.	0,3	0,35	2,75
Разгонка по Энглеру, °C			
н.к.	188	200	187
10% об.	210	220	275
20	215	235	310
30	218	250	335
40	223	268	345
50	228	285	350
60	235	302	—
70	246	320	—
80	266	350	—
90	305	—	—
к.к.	343	360	—
Групповой состав, % мас.			
парафино-нафтеновые	7,4	2,3	3
ароматические			
легкие	Следы	2,6	Следы
средние	52,1	87,8	7,8
тяжелые	3,3	1,2	34,2
смоли			
I	Следы	Следы	1,4
II	37,2	6,2	41,3
асфальтены	Отс.	Отс.	12,3
Содержание воды, % мас.	Отс.	0,1	0,6

возможность получения нефтяных пеков с выходом 20–23,1% мас. из тяжелой смолы пиролиза на установке с реактором периодического действия. Представляет интерес разработка каталитического процесса поликонденсации с получением до 80% мас. пека и более.

The possibility of obtaining petroleum pitches from heavy pyrolysis resin, the heavy distillate formed in production of pitch from heavy pyrolysis resin, and heavy catalytic gasoil is examined. The composition and physicochemical properties of the petroleum pitches obtained and the intermediate products from the process are investigated. The important possibility of obtaining isotropic fiber-forming petroleum pitches with a yield of 20–23.1 wt. % from heavy pyrolysis resin in a unit with an intermittent reactor is demonstrated.

Key words: pitch production, heavy pyrolysis resin, decant oil, petroleum fiber-forming pitches, intermittent unit.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайрудинов И. Р., Гимаев Р. Н., Хайбуллин А. А. и др. Опыт производства и применения нефтяных пеков. Вып. 2. — М.: ЦНИИТЭ-Нефтехим, 1994. — 44 с.
2. Сюняев З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. — М.: Химия, 1973. — 296 с.
3. Матвейчук Л. С., Берг Г. А., Маликов Ф. Х. — Исследование и применение продуктов переработки тяжелых нефтяных остатков: Труды БашНИИ НП. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. — Вып. 29. — С. 47–51.
4. Хайбуллин А. А. Закономерности развития сложных систем в процессах карбонизации остаточных продуктов нефтехимпереработки. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997. — 187 с.

В. И. Глазунов, А. Б. Магид, Э. Р. Ахмадиева

Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан

Опыт освоения программы «Эколог-Шум»

Приведен анализ результатов освоения программы «Эколог-Шум». Рассмотрена возможность применения этой программы для санитарной оценки уровня шума на границе санитарно-защитной зоны предприятий энергетического комплекса. Предложены способы решения выявленных при использовании программы проблем.

Ключевые слова: шум, источник шума, затухание шума, спектр шума, октавная полоса, санитарно-защитная зона.

С выходом в свет новой редакции СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200–03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов» возникла необходимость расчетной оценки воздействия на население источников шума промышленных объектов как при их эксплуатации, так и в период строительства. Оценка уровня шума предназначена для корректирования размера санитарно-защитной зоны по допустимому уровню шума на ее границе. Такая оценка необходима для предприятий, санитарно-защитная зона которых вплотную примыкает к жилым районам, или расположенным в жилой зоне, особенно в тех случаях, когда вблизи предприятия проходит транспортная магистраль.

Расчет уровня шума на произвольном расстоянии от единичного источника или группы источников реализуется с помощью разработанной фирмой «Интеграл» программы «Эколог-Шум» (вариант «Стандарт»). Следует отметить две особенности этой программы: высокую стоимость и значительно расширенный графический редактор. Первое обстоятельство существенно ограничивает круг пользователей программы. Второе практически неограниченно расширяет возможности

подготовки топоосновы и ее использования в других программах серии «Эколог». Это обусловлено возможностью применения исходного картографического материала, представленного почти во всех известных графических форматах (BMP, JPEG, ICO, EMF, WMF), и его дополнения необходимыми графическими элементами в графическом редакторе программы.

В результате расчета программа выдает поля уровня шума (в дБ) в девяти октавных полосах и эквивалентного уровня шума (в дБА), скорректированного по характеристике A шумомера, нанесенные на топооснову с указанием границ предприятия и его санитарно-защитной зоны. Полученных данных вполне достаточно для оценки уровня шума на границе санитарно-защитной зоны и вынесения вывода о его соответствии допустимым санитарным нормам.

Освоение программы и ее применение для оценки шумового воздействия предприятий энергетического комплекса на прилегающие территории поставило под сомнение возможность ее использования для корректной оценки уровня шума на границе санитарно-защитной зоны. Программа «Эколог-Шум» (вариант «Стандарт») разработана на основе положений СНиП

23-03–2003, выпущенного взамен СНиП II-12–77, до настоящего времени не прошедшего регистрацию в Минюсте РФ и, как следствие, не имеющего юридической силы. В новом документе утерян ряд положений, описанных в СНиП II-12–77 и необходимых для реализации в программе.

В обоих документах используются одни и те же расчетные уравнения. При этом следует отметить, что СНиП 23-03–2003 значительно уступает по качеству своему предшественнику. По-видимому, по этой причине в программе «Эколог-Шум» реализован расчет как по СНиП 23-03–2003, так и по СНиП II-12–77. Оба документа выпущены Госстроем (соответственно СССР и РФ) и ориентированы на конструкторский расчет шумовых характеристик рабочих мест при проектировании, строительстве и эксплуатации зданий различного назначения, планировке и застройке населенных мест с целью защиты от шума. Оба СНиПа не содержат алгоритм расчета уровня шума от группы источников на расстоянии 500–1000 м от них, особенно с учетом застройки территории предприятия. В последнем случае программой не учитывается многократное экранирование и отражение звука на пути его распространения.

Таблица 1

Среднегеометрическая частота октавной полосы, Гц	A_{site} , дБ/м	A_{fol} , дБ/м
63	0	0,02
125	0,015	0,03
250	0,025	0,04
500	0,025	0,05
1000	0,02	0,06
2000	0,02	0,08
4000	0,015	0,09
8000	0,015	0,12

Совсем некорректный результат расчета получается при использовании паспортных данных оборудования в дБА. В этом случае программа выдает идентичные результаты расчета с разложением в спектр источников звука с существенно различающимися частотными характеристиками.

С учетом того, что на территории любого предприятия размещены сотни источников шума с различными частотными характеристиками, рассматриваемая методика может использоваться только для подготовки шумовых характеристик объемных источников (например, градирни, насосные, технологические печи и др.) для дальнейшего расчета. Кроме того, программу можно использовать для определения уровня шума в произвольной выбранной акустической точке (в пределах отдельной технологической установки или цеха) на территории предприятия. Указанная программа обеспечивает визуализацию результатов расчета в очень удобной для анализа форме.

Опыт работы с программой показал, что, как правило, результаты расчета на 10–15 дБ отличаются от инструментальных замеров в расчетных точках на границе санитарно-защитной зоны объектов энергетического комплекса.

Расчет проводили для крупного нефтехимического предприятия и небольших отдельно расположенных объектов. Программа оказалась совершенно непригодной для расчета уровня шума в период строительно-монтажных работ, когда преимущественно используются механизмы с источниками ударного или прерывистого шума.

Корректность расчета существенно возрастает, если основные положения СанПиН 23-03-2003 дополнить расчетными уравнениями, приведенными в МУК 4.3.2.2194-07, ГОСТ 31295.2-2005

«Затухание звука при распространении на местности» и данными учебного пособия Г. Л. Осипова «Звукоизоляция и звукопоглощение», 2004 г., которые непосредственно предназначены для расчета акустической санитарно-защитной зоны.

Для расчета затухания звука используется модифицированное уравнение, приведенное в ГОСТ 31295.2-2005:

$$A = A_{div} + A_{atm} + A_{gy} + A_{fol} + A_{site},$$

где A_{div} , A_{atm} , A_{gy} , A_{fol} , A_{site} — затухание в результате соответственно геометрической дивергенции (из-за расхождения энергии при излучении в свободное пространство), звукопоглощения атмосферой, влияния земли, в листе зеленых насаждений, в промышленной зоне.

В табл. 1 приведены коэффициенты затухания звука в зеленых насаждениях и промышленной зоне по данным приложения А ГОСТ 31295.2-2005.

При таком подходе необходимость очень сложного и трудоемкого расчета многократного экранирования и отражения звука в заводской застройке исчезает. Требуется только учет характера застройки, который в соответствии с ГОСТ 31295.2-2005 выражается коэффициентом застройки территории промышленного предприятия.

При подготовке данных к расчету шумовые характеристики источников в большинстве случаев могут быть определены по данным учебного пособия Г. Л. Осипова.

На рисунке представлены частотные характеристики наиболее распространенного промышленного оборудования, а в табл. 2 — классификация источников шума по показателю спектра Δ_{LA} .

Использование приведенных данных в большинстве случаев позволяет определить отсутствующие в паспортах оборудования данные об уровне шума в октавных полосах спектра и подготовить исходные данные к дальнейшему расчету. В этом случае достаточно полно учитываются спектральные характеристики каждого источника.

После подготовительного этапа все источники шума наносят на топооснову. Территория предприятия разбивается на отдельные участки (цехи, технологические установки и др.). Для каждого

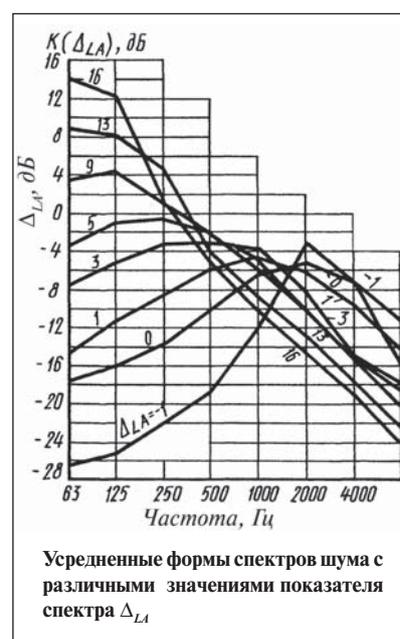


Таблица 2

Характер спектра	Категория оборудования	Δ_{LA} , дБ
Высокочастотный с максимумом на частотах 2000 и 4000 Гц	Дисковые циркулярные и ленточные пилы, газовые турбины, газовые горелки, сопла для истечения сжатого воздуха	-2-0
Высокочастотный с максимумом на частотах 1000 или в полосе 1000-8000 Гц	Клепальные молотки, шлифовальные, волочильные, отрезные станки, швейные машины, эксгаустеры, конвертеры, центрифуги, обжиговые печи, осевые компрессоры, механические прессы с усилием до 400 кН	0-1
Широкополосный без ярко выраженных максимумов в полосе 500-1000 Гц	Ткацкие, фрезерные, токарные, сверлильные, строгальные станки, вычислительная техника, копировальные, изолировочные, сварочные машины, перфораторы, бетоноукладчики, сепараторы	1-2
Средне- и низкочастотный с максимумом в полосе 125-1000 Гц	Прессы с усилием более 400 кН, грохоты, молоты, буровые, сортопрокатные, прядильные и основовязальные станки, ковочные, формовочные, дробильные, заточные машины, высокоскоростные осевые вентиляторы	2-3
Низко- и среднечастотный с максимумом в полосе 125-500 Гц	Раскройные, строгальные станки, станы трубного производства, слябинги, бумажные машины, сырьевые мельницы, ножницы машиностроительного и металлургического производства, турбоагрегаты, низкоскоростные осевые вентиляторы	3-4
Низко- и среднечастотный с резким (6 дБ/октаву) спадом при частотах выше 1000 Гц	Прядильные, каркасно-набивные станки, полиграфическое оборудование, бегуны, стекловарочные печи	4-5
То же, выше 500 Гц	Мартеновские печи, мельницы, месильные машины	5-8
То же, выше 250 Гц	Центробежные вентиляторы, вытяжные системы типа «циклон», насосы, станки точечной сварки, сушильные барабаны	8-11
Низкочастотный со спадом 5 дБ/октаву во всем нормируемом диапазоне	Автотранспорт, вибростолы и агрегаты, трансформаторы, поршневые компрессоры, авиационный шум, листопркатные станы, газовые плавильные печи	11-15

участка определяется уровень шума в акустическом центре в каждой октавной полосе в соответствии требованиями СанПиН 23-03-2003. Далее средствами программы «Эколог-Шум» рассчитывается суммарный (от всех акустических центров) уровень октавного шума (в дБ) в каждой из выбранных точек на границе санитарно-защитной зоны. Затем следует пересчет в эквивалентный уровень шума (в дБА) с корректировкой по характеристике A шумомера.

Методика с описанными дополнениями показала хорошие результаты. Расчет уровня шума от трех предприятий энергетического комплекса (ОАО «Уфимский НПЗ», ОАО «Новыйл» и ОАО

«Уфаоргсинтез») на границе санитарно-защитной зоны практически совпал с результатами натуральных замеров. Отклонения расчетных значений во всех случаях не превышали 1-3 дБ.

Опыт освоения программы «Эколог-Шум» показал, что она вполне применима для акустических расчетов проектируемых зданий и сооружений. Программа обеспечивает достаточно адекватную оценку затухания шума на небольших расстояниях (десятки метров) от конкретного источника шума. Попытка использования программы для расчета акустической санитарно-защитной зоны крупного предприятия энергетического комплекса привела к неадекватному результату.

По мнению авторов, для обеспечения корректных оценок уровня шума на границе санитарно-защитной зоны предприятия программа должна быть дополнена приведенным выше алгоритмом расчета затухания шума, обеспечивающим учет зеленых насаждений и характера застройки промышленной площадки. Справочный материал, используемый программой, необходимо дополнить данными, приведенными в табл. 2. Кроме того, необходима разработка санитарного критерия оценки допустимости уровня шума на границе санитарно-защитной зоны в связи с неопределенностью этого критерия в нормативных документах, на базе которых разработана программа.

The results of introducing the "Ekolog-Shum" program are analyzed. The possibility of using this program for a health assessment of the noise level on the boundary of the sanitary-protected zone of energy complex enterprises is examined. Methods of solving the problems that appeared in using the program are proposed.

Key words: noise, source of noise, noise attenuation, noise spectrum, octave band, sanitary-protected zone.

Дзунли Тиу, Сяоху Фан, Хонъю Дзоу

Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences (China)
Piedmont Biofuels Industrial (USA)
Dupont (China) Research & Development & Management Co. Ltd.

Производство биодизеля из непищевого сырья

Основным препятствием на пути широкого промышленного внедрения процессов производства биодизеля является высокая стоимость сырья, поэтому важную роль в развитии производства биодизеля играет дешевое сырье. В работе коротко рассмотрены известные источники непищевого растительного и животного сырья для получения биодизеля. Представлена сравнительная характеристика гомогенных, гетерогенных и ферментативных методов производства биодизеля.

Ключевые слова: биодизель, непищевое сырье, ятрофа, мадука, каранджа, темный жир, водоросли.

В XX и начале XXI вв. на транспорте использовались в основном нефтяные топлива. Большая доля энергии в мире вырабатывается из горючих ископаемых. Ежегодно Канада потребляет 23 млн. т дизельного топлива, причем 46% от этого количества приходится на транспорт. Ежегодное потребление дизельного топлива в США составляет 178 млн. т, в мире — 934 млн. т [1]. По прогнозам Международного энергетического агентства, сделанным в 2006–2007 гг., общемировых запасов нефти хватит до 2030 г. [2]. В этой связи для снижения зависимости от ископаемых энергоресурсов необходимо проводить исследования в области производства и применения альтернативных топлив. Более того, всеобщее осознание загрязнения атмосферы парниковыми газами, оксидами азота, серы, углерода, твердыми частицами и летучими органическими соединениями интенсифицирует поиск возобновляемых источников энергии.

Биодизель, как один из видов альтернативного топлива, привлекает внимание благодаря следующим преимуществам:

- снижению зависимости государства от импорта нефти;

- в результате замкнутого цикла углерода, т. е. поглощения растениями выделяющегося при сгорании топлива диоксида углерода, биодизель оказывает меньшее влияние на глобальное потепление, чем нефтяные топлива;

- биодизель обеспечивает хорошую работу двигателя без его модификации;

- производство биодизеля ускоряет развитие сельского хозяйства благодаря увеличению объемов производства растительных масел и животных жиров;

- биодизель не токсичен и отличается хорошей биоразлагаемостью;

- применение биодизеля обеспечивает снижение выбросов оксидов серы.

Биодизель получают переэтерификацией растительных масел и животных жиров в присутствии катализатора. Разработаны различные технологии получения биодизеля, включая применение гомогенных и гетерогенных катализаторов, ферментов, ультразвука, микроволнового излучения, проведение синтеза в сверхкритических условиях. Детальное изучение и глубокое понимание различных методов производства биодизеля позволит повысить эффективность процесса и сни-

зить тем самым себестоимость конечного продукта.

В производстве биодизеля обычно используют масла: сои [3], канолы [4], семян хлопка [5], пальмы [6], отличающиеся низким содержанием свободных жирных кислот (СЖК), что определяет высокий выход биодизеля. Однако высокая стоимость этих масел делает биодизель менее конкурентоспособным по сравнению с нефтяным топливом. Более того, расширение мощностей по получению биодизеля из пищевого сырья привело к серьезному беспокойству за продовольственную безопасность планеты.

В настоящее время производство биодизеля внедрено во многих странах, однако рынок биодизеля страдает от глобального экономического кризиса. Для преодоления периода экономического спада необходимо усовершенствовать различные стороны производства биодизеля с целью укрепления его позиции на рынке. В настоящей работе рассмотрены виды дешевого сырья и сравнение различных технологий производства биодизеля.

Масло ятрофы. Ятрофа является климаксовой растительностью саванн сухих [7] и полусухих тропиков [8]. Многие исследова-

Таблица 1

Методы переэтерификации	Максимальная конверсия, %	Содержание в масле катализатора, % мас.	Температура, °С	Продолжительность реакции, ч	Спирт	Отношение спирт : масло	Литературный источник
Двухстадийная переэтерификация с использованием щелочного катализатора после предварительной кислотной обработки сырья	90,1	1	50	3	Метанол	3:10 (об.)	[13]
Переэтерификация с использованием непосредственно растительного сырья без отжима масла	87	1	60	1	Этанол	100 мл спирта на 20 г семян	[14]
В сверхкритических условиях	95–99	0	200–250	40 мин	Этанол	50:1 (мол.)	[15]
В присутствии твердых супероснований	93	1,5	70	2,5	Н/д	9:1	[16]
В присутствии ферментов	96,2	13,7	44,5	13,3	–	Диэтилкарбонат: масло = 3,75:1 (мол.)	[17]

тели [9–12] указывали на то, что ятрофа прекрасно приспособляется к различным почвенным условиям. Ядра семян этого растения содержат 40–60% мас. масла, в состав которого входит 75% ненасыщенных жирных кислот. В составе жирных кислот масла ятрофы преобладают олеиновая (C18:1) и линолевая (C18:2) кислоты. Предложенные разными исследователями методы переэтерификации масла ятрофы приведены в табл. 1.

Масло мадуки. Мадука — произрастающее в Индии дерево, семена которого богаты насыщенными жирами. Цветы этого дерева используют в производстве этанола. Производство биодизеля из указанного непищевого масла хорошо исследовано. Для получения биодизеля из масла мадуки обычно используют двухстадийный каталитический процесс, т. е. предварительную кислотную этерификацию с последующей переэтерификацией в присутствии щелочного катализатора.

Стадия кислотной этерификации необходима для снижения содержания СЖК до приемлемой для щелочного катализатора концентрации. В работе [18] показано, что выход биодизеля из масла мадуки может достигать 95,71%. Оптимальными усло-

виями стадии кислотной этерификации являются: мольное отношение метанол : масло — 6:1, содержание серной кислоты — 1,5% об. на масло, температура — $55 \pm 0,5^\circ\text{C}$, продолжительность реакции — 1 ч. Максимальный выход целевого продукта был достигнут при следующих условиях осуществления стадии щелочной переэтерификации: мольное отношение метанол : масло — 6:1, содержание гидроксида калия — 0,75% мас. на масло, температура — $55 \pm 0,5^\circ\text{C}$, продолжительность реакции — 1 ч.

В работе [19] также исследован двухстадийный метод получения биодизеля из масла мадуки. С целью оптимизации условий стадии предварительной кислотной этерификации использовали ротатабельное планирование. Оптимальными условиями, обеспечивающими снижение содержания СЖК до менее 1%, оказались следующие: объемное отношение метанол : масло — 0,32:1, концентрация серной кислоты — 1,24% об. на масло, продолжительность реакции при температуре 60°C — 1,26 ч. Затем осуществляли переэтерификацию при объемном отношении метанол : масло, равном 0,25:1 (6:1 мол.) и содержании гидроксида калия, равном 0,7% мас. на масло. Получаемый из масла мадуки

биодизель отвечает европейским и американским стандартам на биодизель.

Другими исследователями показано, что в процессе переэтерификации масла мадуки бутанолом при концентрации серной кислоты 6% об. на масло, избытке бутанола, равном 150% и продолжительности реакции 5 ч биодизель может быть получен с высоким выходом (95,4%) [19].

Масло каранджи. Как и ятрофа, каранджа может быть выращена на любых почвах, малотребовательна к влаге. Типичными для ее произрастания являются влажные субтропические районы с годовым количеством осадков 500–2500 мм. Каранджа нетребовательна к солености почвы и может размножаться как семенами, так и корневыми отрезками. Каранджа характеризуется высоким (25–30%) содержанием масла, в состав которого входят фуранофлавоны: каранджин, понгапин и понгаглабрин. Присутствие токсичных флавоноидов делает это масло непригодным для употребления в пищу. Состав жирных кислот масла каранджи приведен в табл. 2.

Методы получения биодизеля из масла каранджи обобщены в табл. 3.

Все рассмотренные масла характеризуются высоким содержа-

Таблица 2

Жирные кислоты	Название по систематической номенклатуре	Формула	Структура	Содержание в масле, % мас.
Пальмитиновая	Гексадекановая	$C_{16}H_{32}O_2$	16:0	8,9
Стеариновая	Октадекановая	$C_{18}H_{36}O_2$	18:0	8,2
Олеиновая	Цис-9-октадеценовая	$C_{18}H_{34}O_2$	18:1	65,8
Линолевая	Цис-9, цис-12-октадекадиеновая	$C_{18}H_{32}O_2$	18:2	12,1
Арахидиновая	Эйкозановая	$C_{20}H_{40}O_2$	20:0	0,9
Гадолеиновая	11-Эйкозеновая	$C_{20}H_{38}O_2$	20:1	0,9
Бегеновая	Докозановая	$C_{22}H_{44}O_2$	22:0	2,8
Лигноцериновая	Тетракозановая	$C_{24}H_{48}O_2$	24:0	0,4

Таблица 3

Методы переэтерификации	Максимальная конверсия, %	Содержание в масле катализатора, % мас.	Температура, °C	Продолжительность реакции, ч	Мольное отношение спирт : масло	Литературный источник
Двухстадийная переэтерификация с использованием щелочного катализатора после предварительной кислотной обработки сырья	90–95	1,0	60	1	8:1	[20]
То же под действием микроволнового излучения	89,6–90,2	1,33	–	150 с	Содержание метанола в смеси – 33,4% мас.	[21]
В присутствии гетерогенных катализаторов	95	2,5	65	2,5	8:1	[22]
В присутствии ферментов	90	10	50	12	Этилацетат : масло = 11:1	[23]

нием СЖК, поэтому получение из них биодизеля в большинстве случаев осуществляется в две стадии. Следует отметить, что высокое содержание в масле СЖК обуславливает его низкую стоимость, что очень важно, поскольку 85% стоимости биодизеля составляют затраты на сырье [24, 25]. Таким образом, применение для производства биодизеля непригодных растительных масел привлекательно ввиду высокой стоимости пищевых масел. Особенно это актуально в настоящее время, когда цена биодизеля, в зависимости от применяемого сырья, в 1,5–3 раза превышает цену нефтяного дизельного топлива [26–28].

Темный жир. Животный жир обычно состоит из три-, ди-, моноглицеридов и СЖК. Жир с содержанием 8–12% мас. СЖК называют желтым жиром, а с содержанием более 35% мас. СЖК — темным жиром [29]. В настоящей работе рассматривается только темный жир. Ранее темный

жир использовали как корм для животных, однако после случаев коровьего бешенства в Северной Америке и Европе на это был введен запрет. В результате, с целью исключения опасности для здоровья человека и животных правительство требует утилизировать темный жир. В этой связи, эффективным методом переработки жиров является получение биодизеля.

Высокое содержание СЖК в жирах представляет основное препятствие для щелочной переэтерификации ввиду образования мыла, что увеличивает стоимость процесса. В работе [30] описан двухстадийный процесс переэтерификации, в котором на первой стадии для этерификации СЖК в составе жира используется серная кислота. На второй стадии жир подвергают щелочной переэтерификации. Обнаружено, что предварительная этерификация в присутствии кислоты снижает кислотное число

реакционной смеси до менее 2 мг КОН/г. Двухстадийный процесс завершается гораздо раньше, чем переэтерификация, катализируемая только кислотой. На основании лабораторных испытаний, авторы [30] разработали пилотную установку с автоклавом объемом 190 л [31].

Двухстадийный процесс, несомненно, эффективен, однако для нейтрализации кислотного катализатора первой стадии, остающегося в жире, требуется большое количество щелочи, что увеличивает эксплуатационные затраты. В работе [32] представлен новый эффективный двухстадийный процесс получения биодизеля из жиров. В работе используются иммобилизованные полимерные катализаторы: диариламмониевые катализаторы, нанесенные на нерастворимые пористые полимеры с помощью свободнорадикальной полимеризации. Данные катализаторы не менее эффективны, чем гомо-

генные кислотные катализаторы. Отработанные катализаторы могут повторно использоваться в реакции этерификации после реактивации трифлатной кислотой. При содержании в масле 2–3% мол. катализатора, мольном отношении метанол : СЖК, равном (5–20):1, температуре 95°C и продолжительности реакции 2 ч конверсия СЖК в эфиры может достигать 95–99%.

Микроводоросли являются прокариотическими или эукариотическими фотосинтезирующими микроорганизмами, способными к быстрому росту и существованию в суровых условиях, что обусловлено их одноклеточной или простой многоклеточной структурой. Три важнейших класса микроводорослей (в порядке из распространенности) — диатомовые, зеленые и золотистые водоросли широко исследовали с 1970-х гг. как непришее сырье для производства биодизеля.

Микроводоросли отличаются высокими содержанием масла и скоростью роста [33]. Так, прирост биомассы микроводорослей в 50 раз больше данного показателя для наиболее быстро растущего наземного растения — проса прутьевидного [34]. Микроводоросли могут содержать до 85% липидов в расчете на сухое вещество [35–36]. Замена в США 50% нефтяного топлива биодизелем потребует выращивания сои на площади 594 тыс. га или выращивания микроводорослей, содержащих 30% триглицеридов или СЖК, на площади всего 4,5 тыс. га — 3% имеющейся в США пашни [35]. Таким образом, высокие скорость роста микроводорослей и содержание в них липидов позволяют удовлетворить огромные потребности в топливе при выращивании сырья на небольшой территории.

Фототропические микроводоросли выращивают в открытых прудах и фотобиореакторах [37]. Культивирование микро-

водорослей в открытых прудах экономически более привлекательно, однако требует определенных климатических условий. Фотобиореакторы обеспечивают защиту культуры от внешнего воздействия и внедрения посторонних микроорганизмов. В то же время, стоимость данной технологии ввиду затрат на инфраструктуру выше стоимости выращивания микроводорослей в прудах. Среди многочисленных разработанных конструкций фотобиореакторов наиболее привлекательным для производства биомассы в необходимом для получения биодизеля количестве представляется трубчатый биореактор. Для микроводорослей, как сырья для получения биодизеля, характерны следующие преимущества:

- высокая эффективность при меньших затратах;
- микроводоросли не влияют на отрасль производства пищевого сырья, что исключает конфликт пищевого и топливного направлений использования растений;
- возможность выращивания в различных условиях, часто непригодных для культивации обычных сельскохозяйственных культур;
- для выращивания микроводорослей не требуется пашня, используемая для культивации пищевого сырья;
- выращивание микроводорослей не требует применения гербицидов и пестицидов;
- при переработке микроводорослей могут быть получены ценные побочные продукты: биополимеры, белки, углеводы;
- высокое (20–50% на сухое вещество) содержание масла;
- микроводоросли являются эффективной биологической системой для переработки солнечной энергии;
- возможно использование микроводорослей для очистки сточных вод от ионов NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , необходимых водорослям

для жизнедеятельности [38].

В настоящее время многие исследования направлены на культивирование микроводорослей. В некоторых работах [39–46] используется хлорелла ввиду ее распространенности и легкости выращивания в лаборатории. Другие работы [47–51] посвящены технологиям отделения биомассы от питательной среды.

Являясь стабильным источником сырья, микроводоросли представляют значительный сырьевой потенциал для получения биодизеля третьего поколения. Однако для выявления и подбора наиболее подходящих для получения биодизеля видов микроводорослей и повышения содержания в них масла необходимы дальнейшие исследования.

Преимущества и недостатки различных процессов производства биодизеля. Как уже указывалось, реакция переэтерификации может осуществляться в присутствии кислот, оснований и ферментов. Кислотные и щелочные катализаторы могут быть гомогенными или гетерогенными. Наиболее часто используемыми щелочными катализаторами являются гидроксиды натрия и калия, а также метилат натрия. Реакция переэтерификации в присутствии гомогенного щелочного катализатора протекает в 4000 раз быстрее, чем в присутствии гомогенного кислотного катализатора. Однако процесс щелочной переэтерификации чувствителен к качеству сырья. Для предотвращения побочной реакции омыления содержание СЖК и воды в сырье должно быть ниже соответственно 0,5 и 0,05% мас. Этот факт ограничивает применение щелочных катализаторов, поскольку указанным требованиям соответствуют только дорогие очищенные растительные масла.

Кислотные катализаторы, напротив, не чувствительны к присутствию в сырье СЖК, поэтому

могут применяться для переработки дешевого сырья с высоким содержанием СЖК. Недостатком этих катализаторов является необходимость использования большого количества метанола и регенерации серной кислоты.

Общими недостатками гомогенных катализаторов являются большие энергозатраты, формирование мыла, высокие затраты на стадию отделения катализатора от продуктов реакции, образование большого количества сточной воды. Гетерогенные катализаторы лишены перечисленных недостатков, поскольку они легко отделяются от продуктов реакции и используются повторно. Однако применение гетерогенных катализаторов связано с проведением

реакции при высоких температуре и давлении.

Привлекательность ферментов обусловлена следующими причинами:

- легким отделением от продуктов;
- отсутствием побочных реакций;
- получаемый побочный продукт — глицерин — характеризуется высокой чистотой, при этом он легко выделяется из реакционной смеси;
- минимальным объемом сточной воды;
- возможностью многократного повторного использования катализатора.

Недостаток ферментов заключается в их дезактивации при

контактировании с нерастворенным спиртом.

Из представленного аналитического обзора очевидно, что поиск сырья, не конкурирующего с пищевыми культурами, выращивание которого не приводит к использованию пашни не по назначению, будет способствовать развитию производства биодизеля. Непищевые растительные масла ятрофы, мадуки, каранджи, а также темный жир и микродоросли являются лучшими источниками сырья. Для успешного развития рынка биодизеля больше внимания должно уделяться некоторым ключевым моментам — использованию более дешевого сырья и повышению эффективности процессов его переработки.

The basic obstacle to wide industrial introduction of biodiesel production processes is the high cost of the feedstock; for this reason, cheap feedstock plays an important role in the development of biodiesel production. Existing sources of inedible plant and animal feedstock for biodiesel production are briefly examined. The characteristics of homogeneous, heterogeneous, and enzymatic methods of biodiesel production are compared.

Key words: *biodiesel, inedible feedstock, jatropha, mahua, karanja, black grease, algae.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holbein B. E., Stephen J. D., Layzell D. B. Canadian Biodiesel Initiative. Final Report // Biocap Canada. — Kingston, Ontario, Canada, 2004.
2. Kjarstad J., Johnsson F. — Energy Policy. — 2009. — V. 37. — P. 441–464.
3. Nouredini H., Zhu D. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 1997. — V. 74. — P. 1457–1463.
4. Fan X., Burton R., Austic G. — Open Fuels & Energy Sci. J. — 2009. — V. 2. — P. 113–118.
5. Fan X., Wang X., Chen F. — Int. J. Green Energy. — 2010. — V. 7. — P. 117–127.
6. Darnoko D., Cheryan M. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 2000. — V. 77. — P. 1263–1267.
7. Godin V., Spensley P. — TJP Crop Product Digest. — 1971. — V. 1. — P. 107–110.
8. Martin G., Mayeux A., Doumergue Ch. Aide-memoire. Plantes Oleagineuses. — Paris: IRHO, 1983. — N 1845.
9. Chelmiccki J. C. C., Varnhagen F. A. Geografia Cabo Verdiana on Descricao Geografico — Historica da Prov. das Ilhas de Carbo Verde e Guine. Vol. 1, 2. — Lisboa, 1841.
10. Avila J. G. BrevesInstruc, oespara a Cultura da Purgueira. In: Repartic, ao Tecnica dos Servic, os Agricolas, Florestais e Pecuarios. Imprensa Nacional de Cabo Verde. — Cape Verde, 1949.
11. Levingston R., Zamora R. — Unasylva. — 198. — V. 140. — P. 7–10.
12. Martin G., Mayeux A. — Oleagineux. — 1984. — V. 39. — P. 283–287.
13. Jain S., Sharma M. P. — Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2010. — V. 14. — P. 3140–3147.
14. Harvey A. P., Khurana R., Lee J. G. M. — Proceedings of the Fourth International Biofuels Conference. — New Delhi: Winrock International India, 2007. — P. 187–193.
15. Rathore V., Madras G. — Fuel. — 2007. — V. 86. — P. 2650–2659.
16. Zhu H. P., Wu Z. B., Chen Y. X. et al. — Chinese Journal of Catalysis. — 2006. — V. 27. — P. 391–396.
17. Su E., Du L., Gong X. et al. — J. Am. Oil Chem. Soc. — 2010. — DOI 10.1007/s11746-010-1726-3.
18. Sharma Y. C., Singh B. — Fuel Processing Technol. — 2010. — V. 91. — P. 1267–1273.
19. Saravanan N., Puhan S., Nagarajan G. et al. — Biomass and Bioenergy. — 2010. — V. 34. — P. 999–1005.
20. Sharma Y. C., Singh B., Korstad J. — J. Agric. Food Chem. — 2010. — V. 58. — P. 242–247.
21. Kamath H. V., Regupathi I., Saidutta M. B. — Fuel Processing Technol. — 2011. — V. 92. — P. 100–105.
22. Sharma Y. C., Singh B., Korstad J. — Energy & Fuels. — 2010. — V. 24. — P. 3223–3231.
23. Modi M. K., Reddy J. R. C., Rao B. V. S. K. et al. — Bioresource Technol. — 2007. — V. 98. — P. 1260–1264.
24. Kachhwaha S. S., Maji S., Faran M. et al. — Proceedings of the National Conference on Trends and Advances in Mechanical Engineering. — 9–10 December 2006. — YMCA Institute of Engineering, Faridabad, Haryana.
25. Shah S., Gupta M. N. — Process. Biochem. — 2007. — V. 42. — P. 409–414.
26. Zhang Y., Dube M. A., McLean D. D. et al. — Bioresource Technol. — 2003. — V. 89. — P. 1–16.

27. Zhang Y., Dube M. A., McLean D. D. et al. — Ibid. — 2003. — V. 90. — P. 229–240.
28. Demirbas A. — Energy Policy. — 2007. — V. 35. — P. 4661–4670.
29. Kulkarni M. G., Dalai A. K. — Ind. Eng. Chem. Res. — 2006. — V. 45. — P. 2901–2913.
30. Canakci M., Gerpen J. V. — Transactions of the ASAE. — 2001. — V. 44. — P. 1429–1436.
31. Canakci M., Gerpen J. V. — Ibid. — 2003. — V. 46. — P. 945–954.
32. Ngo H. L., Zafiroopoulos N. A., Foglia T. A. et al. — Energy & Fuels. — 2008. — V. 22. — P. 626–634.
33. Sheehan J. T., Dunahay T., Benemann J. et al. A look back at the U.S. Department of Energy's aquatic species program: biodiesel from algae. — NREL/TP-580-24190, 1998.
34. Li Y., Horsman M., Wu N. et al. — Biotechnol. Prog. — 2008. — V. 24. — P. 815–820.
35. Chisti Y. — Biotechnol. Adv. — 2007. — V. 25. — P. 294–306.
36. Rodolfi L., Zittelli G., Bassi N. et al. — Biotechnol. Bioeng. — 2009. — V. 102. — P. 100–112.
37. Patil V., Reitan K. I., Knudsen G. et al. — Curr. Topics Plant Biol. — 2005. — V. 6. — P. 57–65.
38. Wang B., Li Y., Wu N. et al. — Applied Microbiology and Biotechnology. — 2008. — V. 79. — P. 707–718.
39. Widjaja A., Chien C. C., Ju Y. H. — J. Taiwan Inst. Chem. Eng. — 2009. — V. 40. — P. 13–20.
40. Travieso L., Benitez F., Sanchez E. et al. — Ecol. Eng. — 2006. — V. 28. — P. 158–165.
41. Scragg A. H., Morrison J., Shales S. W. — Enzyme Microb. Technol. — 2003. — V. 33. — P. 884–889.
42. Shi X. M., Liu H. J., Zhang X. W. et al. — Process Biochem. — 1999. — V. 34. — P. 341–347.
43. Miao X., Wu Q. — J. Biotechnol. — 2004. — V. 110. — P. 85–93.
44. Day A. G., Brinkmann D., Franklin S. et al. — Regul. Toxicol. Pharmacol. — 2009. — V. 55. — P. 166–180.
45. Xu H., Miao X., Wu Q. — J. Biotechnol. — 2006. — V. 126. — P. 499–507.
46. Miao X., Wu Q. — Bioresour. Biotechnol. — 2006. — V. 97. — P. 841–846.
47. Rossignol N., Vandanjon L., Jaouen P. et al. — Aquacult. Eng. — 1999. — V. 20. — P. 191–208.
48. Petrushevski B., Bolier G., Breemen A. N. V. et al. — Water Res. — 1995. — V. 29. — P. 1419–1424.
49. Jaouen P., Vandanjon L., Quemeneur F. — Bioresour. Technol. — 1999. — V. 68. — P. 149–154.
50. Grima E. M., Belarbi E. H., Fernandez F. G. A. et al. — Biotechnol. Adv. — 2003. — V. 20. — P. 491–515.
51. Moreira S. M., Moreira-Santos M., Guilhermino L. et al. — Enzyme Microb. Technol. — 2006. — V. 38. — P. 135–141

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам катализаторов, способам производства носителей, катализаторов и контроля их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

Представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 450 с.

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

В книге обобщены сведения о методах и технологиях углубления переработки нефти. Описаны способы более полного извлечения топливных продуктов при прямой перегонке нефти, подбора оптимального состава топливных фракций, использования деструктивных процессов переработки нефтяных остатков.

Изложены научные основы и технологии каталитических и термических процессов, в частности направленных на улучшение экологических характеристик получаемых продуктов.

Книга интересна сотрудникам научно-исследовательских и проектных институтов, нефтеперерабатывающих заводов, студентам вузов нефтегазового профиля.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 334 с.

К. Е. Панкин, Ю. В. Иванова, Р. И. Кузьмина, С. Н. Штыков
Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Сравнение жидких биотоплив с нефтяными топливами по эксплуатационным характеристикам

Рассмотрены эксплуатационные свойства жидкого биотоплива различных видов: биоспиртов, биодизеля и др. Проведено их сравнение с аналогичными свойствами нефтяных топлив. Показано, что рассмотренные свойства топлив биологического и нефтяного происхождения значительно различаются.

Ключевые слова: биотопливо, эксплуатационные свойства.

Эксплуатация двигателя внутреннего сгорания (ДВС) на новом типе топлива возможна только в том случае, если свойства этого топлива незначительно отличаются от свойств традиционного. В противном случае под характеристики нового топлива необходимо разрабатывать новый двигатель. Хорошо известно, что замена источника получения топлива (минерального на растительный) ведет к изменению всего комплекса свойств топлива, несмотря на близость химических составов растительных продуктов и нефти.

Цель данной работы — сравнение биотоплив с нефтяными топливами по свойствам, которые непосредственно влияют на работу ДВС, — давлению насыщенных паров, температурам вспышки и застывания, теплоте сгорания и октановому (цетановому) числу для выявления их преимуществ и недостатков перед нефтяными топливами. Эксплуатационные характеристики сравниваемых топлив приведены в **таблице**.

Давление насыщенных паров. Низкое давление насыщенных паров метанола и этанола, с одной стороны, снижает пожароопасность при использо-

вании этих спиртов, с другой, значительно осложняет запуск холодного двигателя, так как в процессе воспламенения участвует именно та часть топлива, которая находится в парообразном состоянии [11–15].

В случае дизельного топлива, давление насыщенных паров нормативными документами [8–10] не регламентируется, но применение в качестве заменителей этого топлива веществ большей молекулярной массы способствует только увеличению данного параметра.

Температура вспышки. Температура вспышки также

Вид топлива	Давление насыщенных паров (при 20°C), кПа	Температура, °C		Молекулярная масса, г/моль	Октановое* (цетановое) число	Теплота сгорания, МДж/кг	Литературный источник
		вспышки	застывания				
Метанол	5,9	6,5	–97,5	32	111	22,7	[1, 2]
Этанол	11,8	12	–114,5	46	108	26,9	[1, 2]
АБЛ	66,7	–27...–39	–45	110–120	92–98	43,4	[3–5]
АБЗ	66,7–93,3	–27...–39	–45	110–120	92–98	43,4	[3–5]
РМ	–	235	–14,0	~883	(~44)	36,7	[6, 7, 16]
МЭРМ	–	60	–8	~296	(~52–56)	37,1	[6, 7, 16, 17]
ТГРМ	–	–	–	~961	–	37,3	[7]
МЭГК	–	–	–	~352	–	38,6	[7]
КМ	–	296	–27	–	–	–	[6]
ХМ	–	316	–18	–	–	–	[6]
ДТЗ	Не нормируется	35	–45	180–200	(45)	42,7	[8–10]
ДТЛ	То же	40	–5	180–200	(45)	42,7	[8–10]

Обозначения: АБЛ, АБЗ — автомобильный бензин соответственно летний и зимний; РМ — рапсовое масло; МЭРМ — метиловые эфиры рапсового масла; ТГРМ — триглицерид рапсового масла; МЭГК — метиловый эфир генэкзановой кислоты; КМ — касторовое масло; ХМ — хлопковое масло; ДТЗ, ДТЛ — дизельное топливо соответственно зимнее и летнее.

* По исследовательскому методу.

оказывает двойное влияние на работу ДВС. При ее высоком значении безопасность использования топлива повышается, но при этом осложняется запуск ДВС при снижении температуры окружающей среды. Все без исключения предложенные биотоплива по сравнению с топливами, полученными из нефти, характеризуются высокими значениями температуры вспышки.

При высокой температуре вспышки в сочетании с низким давлением насыщенного паров резко ухудшаются эксплуатационные и экологические характеристики ДВС, особенно при эксплуатации в условиях холодного климата, так как запуск ДВС уже при температуре $+10^{\circ}\text{C}$ становится невозможным. Следует отметить, что автомобильные бензины обеспечивают нормальный запуск ДВС при температуре до -35°C . Для борьбы с плохими пусковыми качествами спиртов в них добавляют до 10% легких углеводородов или низкомолекулярных эфиров, что позволяет снизить температуру запуска до -25°C .

Температура застывания. Для спиртов она значительно ниже, чем для бензинов. Тем не менее температура застывания бензина около минус 45°C [3–5]) трудно достижима в условиях атмосферы Земли, вследствие чего применение спиртов по данному направлению актуально только на незначительной территории или же в течение очень короткого периода. В свою очередь, температура минус 100°C практически не достижима.

При рассмотрении наиболее перспективных заменителей дизельного топлива обнаруживается еще более сложная картина: этот параметр у биотоплив в несколько раз выше, чем у нефтяных дизельных топлив, что значительно осложнит эксплуатацию обычного дизельного ДВС.

Октановое (цетановое) число. Высокое октановое (цетановое) число биотоплива (биодизель на основе метиловых эфиров жирных кислот имеет цетановое число 56–58 против 45 у традиционного дизельного топлива или 50–52 в случае Евростандарта [9]), метанол — октановое число 111, этанол — 108 против 92–98 у традиционно используемых бензинов [1]) создает некоторые трудности при эксплуатации ДВС. С повышением октанового (цетанового) числа скорость сгорания топливно-воздушной смеси снижается, вследствие чего топливо не успевает сгорать в цилиндре за время такта рабочего хода. Двигатель теряет мощность, перегревается, увеличивается токсичность его выхлопных газов, так как не полностью сгоревшее топливо попадает в выпускной тракт, где довольно быстро охлаждается.

Кроме того, проявляются разрушительные последствия эксплуатации ДВС: преждевременное разрушение выпускных клапанов и выпускного тракта. Не полностью сгоревшее топливо, не успевшее при расширении совершить механическую работу и несколько охладиться, обрушивается на «тарелку» выпускного клапана, что приводит к возникновению на ней клиновидной трещины. Продолжающееся в выпускном тракте горение приводит к прогоранию выпускного коллектора и выхлопной магистрали в целом.

Теплота сгорания. Как известно, теплота сгорания вещества напрямую связана с его химическим составом [11, 15]. С этой точки зрения вещество состоит из сгораемых и несгораемых элементов. К сгораемым элементам, как правило, относят углерод и водород, к несгораемым — кислород и азот. Чем больше содержание в веществе несгораемых элементов, тем меньше теплота сгорания

вещества. Так, например, теплота сгорания диоксида углерода нулевая, поскольку его молекула не содержит элементов, способных подвергаться окислению под действием кислорода. Из приведенных в таблице данных следует, что все без исключения топлива, предлагаемые в качестве альтернативных, имеют меньшую теплоту сгорания. Так, теплота сгорания метанола и этанола практически в 2 раза ниже теплоты сгорания традиционного бензина. Теплота сгорания биодизеля близка теплоте сгорания традиционного дизельного топлива.

Низкая теплота сгорания ведет к снижению мощности двигателя, поскольку происходит снижение кинетической энергии продуктов сгорания, и закономерному снижению крутящего момента ДВС. Для компенсации снижения крутящего момента необходимо увеличить угловую скорость, которая до определенной величины пропорциональна частоте вращения коленчатого вала ДВС. Однако это приведет к увеличению расхода топлива, особенно в дизельных двигателях, для которых существует четкая зависимость экономичности от частоты вращения. Все это сведет на нет одно из главных преимуществ биотоплива — меньшую стоимость.

Меньшая теплота сгорания топлива приводит к ряду дополнительных негативных последствий. Многократно увеличивается время прогрева ДВС до рабочих температур. Движение на непрогретом двигателе крайне затруднительно (а в некоторых случаях даже противопоказано), так как в этом случае ДВС работает неустойчиво. Большие тепловые зазоры в узлах трения приводят к возникновению ударных нагрузок и повышенному износу соприкасающихся поверхностей. Многократно повышается токсичность отработавших выхлопных газов, поскольку из-за низкой

температуры топливо не успевает испариться и попадает в камеру сгорания в виде капель, которые практически не участвуют в процессе воспламенения. Кроме того, снижается тепловой режим двигателя, из-за чего стандартная система охлаждения начинает работать с избыточной мощно-

стью, вызывая дополнительные трудности при эксплуатации и увеличивая расход топлива. Несгоревшее топливо смывает масляную пленку с поверхности цилиндра, обеспечивая практически «сухое» трение в системе поршень–цилиндр и другие отрицательные последствия.

Таким образом, при сравнительном рассмотрении эксплуатационных характеристик выяснено, что топлива биологического происхождения в абсолютном большинстве не имеют значительных преимуществ перед топливами нефтяного происхождения.

The performance properties of different types of liquid biofuels are examined: bioalcohols, biodiesel, etc. They are compared with the properties of petroleum fuels. It was shown that the properties of fuels of biological and petroleum origin differ significantly.

Key words: *biofuel, performance properties.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рассказчикова Т. В., Капустин В. М., Карпов С. А. — ХТТМ. — 2004. — № 4. — С. 3–8.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 543 с.
3. ГОСТ 2084–77. Бензины автомобильные. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1976.
4. ГОСТ Р 51105–97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. — М.: Изд-во стандартов, 1996.
5. ГОСТ Р 51866–2002 (ЕН 228–2004). Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 2001.
6. Кулиев Р. Ш., Кулиев Ф. А., Муталибова А. А. и др. — ХТТМ. — 2006. — № 1. — С. 41–44.
7. Семенов В. Г., Зинченко А. А. — Там же. — 2005. — № 1. — С. 29–35.
8. ГОСТ 305–82. Топливо дизельное. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1981.
9. ГОСТ Р 52368–2005 (ЕН 590:2004). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 2004.
10. ГОСТ 1667–68. Топливо моторное для среднеоборотных и малооборотных дизелей. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1967.
11. Вырубов Д. Н. и др. Двигатели внутреннего сгорания: теория поршневых и комбинированных двигателей. — М.: Машиностроение, 1983. — 325 с.
12. Двигатели внутреннего сгорания: Устройство и работа поршневых и комбинированных двигателей. / Учебник для студентов вузов / под ред. А. С. Орлина, М. Г. Круглова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1980. — 314 с.
13. Двигатели внутреннего сгорания. / Под ред. В.Н. Луканина. — М.: Высшая школа, 1985. — 540 с.
14. Хачиян А. С. и др. Двигатели внутреннего сгорания. — М.: Высшая школа, 1985. — 278 с.
15. Резников М. Е. Топлива и смазочные материалы для летательных аппаратов. — М.: Воениздат, 1973. — 232 с.
16. Тупотилов Н. Н., Остриков В. В., Корнев А. Ю. — ХТТМ. — 2006. — № 3. — С. 29–31.
17. Марченко А. П., Семенов В. Г. — Там же. — 2001. — № 3. — С. 31–33.

Вниманию специалистов!

Б. П. Туманян

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В книге рассматриваются основные методики, приборы и установки, применяемые для испытания нефтей и нефтепродуктов в научно-исследовательских, учебных и заводских лабораториях, а также при изучении процессов нефтепереработки. Представлены схемы лабораторных установок, приборов, узлов и деталей.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья и применением нефтепродуктов, может быть полезна специалистам отраслей нефтегазового комплекса.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 160 с.

Вей Фан, Сю Хао, Юанюан Сю, Ёнван Ли

Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Graduate University of the Chinese Academy of Science (China)

Моделирование замены катализатора синтеза Фишера—Тропша в барботажном суспензионном реакторе колонного типа

Разработана многофазная динамическая модель синтеза Фишера—Тропша в барботажном суспензионном реакторе колонного типа, учитывающая распределение концентрации частиц катализатора, его дезактивацию и замену. Составлено распределение частиц катализатора по продолжительности нахождения в реакторе.

На основании динамической модели исследовано влияние замены катализатора на параметры работы реактора. Получено уравнение зависимости активности катализатора от скорости его замены.

Ключевые слова: барботажный реактор колонного типа, динамическое моделирование, математическое моделирование, замена катализатора, дезактивация.

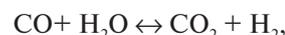
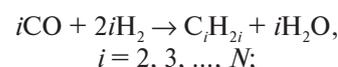
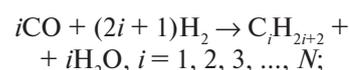
Непрерывное увеличение объема потребления топлива обуславливает возобновление исследования синтеза Фишера—Тропша (ФТ), назначение которого — получение средних дистиллятов из угля и природного газа. Суспензионный барботажный реактор колонного типа имеет ряд преимуществ: интенсивное перемешивание реакционной смеси, хороший теплоперенос, возможность непрерывной замены катализатора [1–4]. Эффективность синтеза ФТ определяется профилем концентрации частиц катализатора в реакторе и активностью катализатора.

В предыдущих исследованиях выполнен количественный анализ профиля концентрации твердых частиц в реакторе, на основе экспериментов [5–7] создана седиментационная дисперсионная модель. Значительное количество работ посвящено исследованию активности катализатора, механизма и кинетики реакции. При этом кинетике и механизму дезактивации катализатора посвящено относительно небольшое число работ, первой из которых является работа [8].

В прошлые десятилетия многочисленные исследования были направлены на моделирование реактора синтеза ФТ в установленном режиме его работы [4, 9–12]. Некоторые динамические модели, разработанные в последние годы, описывают неустойчивый режим и несут информацию, необходимую для проектирования и пуска установок [13]. В других моделях характеризуются неустойчивый режим работы реактора и роль обратного перемешивания [3, 14], распределение продуктов [15] и дезактивация катализатора [16]. Однако ни в одной из этих работ не уделено должное внимание замене катализатора, являющейся важным эксплуатационным параметром синтеза ФТ с использованием железосодержащего катализатора.

В настоящей работе предложена динамическая модель для исследования влияния замены катализатора, в том числе места вывода катализатора из реактора и скорости его замены на работу суспензионного барботажного реактора синтеза ФТ колонного типа. Выведено уравнение для вычисления средней активности катализатора синтеза ФТ при его замене.

В данной работе рассматривались следующие реакции:

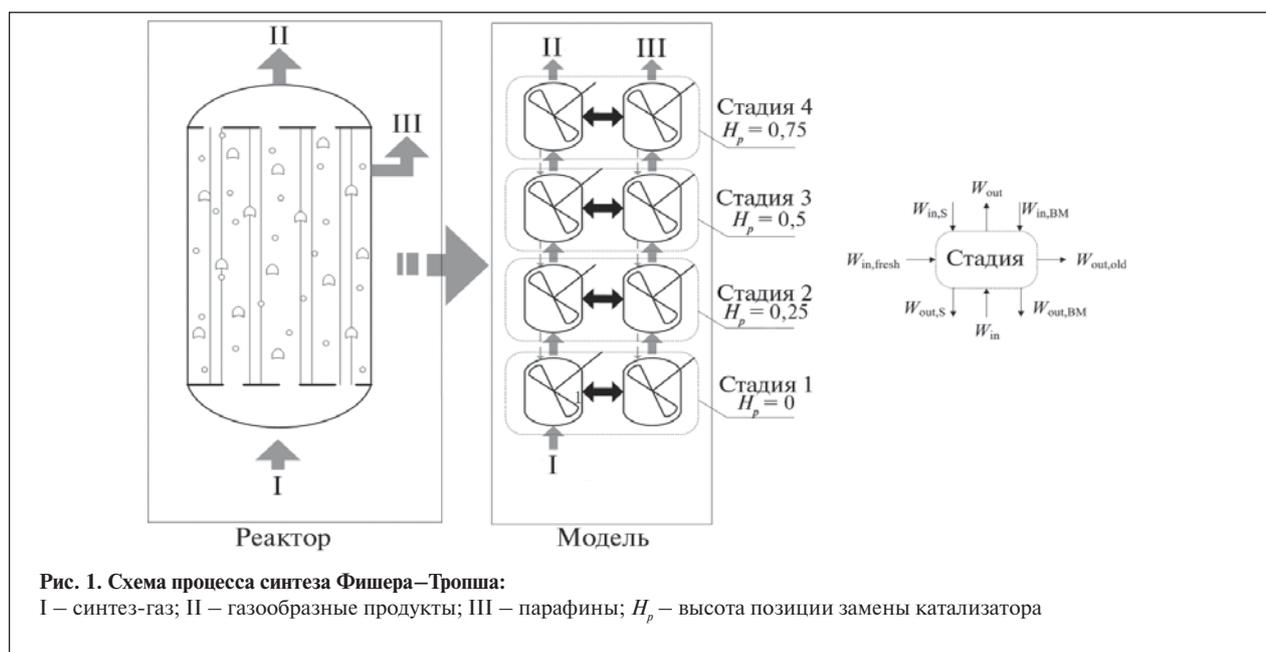


где N — максимальное число атомов углерода в молекулах продуктов, принятое равным 50.

Подробная кинетическая модель учитывала повторную адсорбцию олефинов и механизм побочных реакций. Углеводороды C_{5+} для повышения скорости вычислений [15] объединяли в следующие группы: бензиновая фракция ($\text{C}_5\text{—C}_{10}$), дизельная фракция ($\text{C}_{11}\text{—C}_{20}$) и твердые парафины ($\text{C}_{21}\text{—C}_{50}$). Остальными компонентами реакционной смеси являются CO , H_2 , CO_2 , H_2O , N_2 , n -парафины $\text{C}_1\text{—C}_4$ и олефины-1 $\text{C}_1\text{—C}_4$.

Математическую модель суспензионного реактора синтеза ФТ разрабатывали на основании следующих допущений:

- межфазное сопротивление массопереносу обусловлено пленкой жидкости [4, 11, 13];
- использования модели четырехступенчатого реактора



идеального перемешивания [4, 11, 17];

- распределение частиц катализатора по продолжительности пребывания в реакторе одинаково на всех стадиях, но существует профиль концентрации катализатора по стадиям [4, 11, 17];

- газовая фаза находится в тепловом равновесии с жидкой фазой [13, 14], тепло реакции снимается теплоносителем, циркулирующим в трубках;

- температурный градиент в пределах одной частицы катализатора пренебрежимо мал [13, 17];

- частицы катализатора, характеризующиеся равной продолжительностью пребывания в реакторе, имеют одинаковую активность.

Принципиальная схема синтеза ФТ в суспензионном реакторе приведена на **рис. 1**. Здесь и далее индексы «in» и «out» обозначают соответственно потоки на входе в реактор и на выходе из него; «BM» — обратное перемешивание; «fresh» и «old» — соответственно свежий и отработанный катализатор; «G» и «L» — соответственно газовая и жидкая фаза; «S» — осаждение частиц катализатора.

Материальный баланс по i -му компоненту в газовой фазе может быть описан следующим уравнением:

$$\frac{dn_i^G}{dt} = F_{in}^G z_{i,in}^G - F_{out}^G z_{i,out}^G - k_{L,i} a (n_i^G / m_i - n_i^L), \quad (1)$$

где n_i^G , n_i^L — количество моль i -го компонента соответственно в газовой и жидкой фазе; t — время, ч; F_{in}^G , F_{out}^G — молярная скорость потока газа соответственно на входе в реактор и на выходе из него, моль/с; $z_{i,in}^G$, $z_{i,out}^G$ — мольная доля i -го компонента в газовой фазе соответственно на входе в реактор и на выходе из него; $k_{L,i}$ — коэффициент массопереноса i -го компонента; a — площадь поверхности раздела фаз газ—жидкость, отнесенная к единице объема суспензии, м⁻¹; m_i — коэффициент Генри i -го компонента.

Уравнение материального баланса по i -му компоненту в жидкой фазе:

$$\frac{dn_i^L}{dt} = F_{in}^L z_{i,in}^L + F_{in,BM}^L z_{i,in,BM}^L - F_{out}^L z_{i,out}^L - F_{out,BM}^L z_{i,out,BM}^L + k_{L,i} a (n_i^G / m_i - n_i^L) + Vr_i, \quad (2)$$

где F_{in}^L , F_{out}^L — молярная скорость потока жидкости соответственно на входе в реактор и на выходе из него, моль/с; $z_{i,in}^L$ — мольная доля i -го компонента в жидкой фазе; V — объем реактора, м³; r_i — скорость реакции i -го компонента, моль/(м³·с).

Материальный баланс для частиц катализатора на каждой стадии записывается следующим образом.

$$\frac{dw}{dt} = W_{in} + W_{in,fresh} + W_{in,BM} + W_{in,S} - W_{out} - W_{out,old} - W_{out,BM} - W_{out,S};$$

$$W_{in} = F_{in}^L V_{m,in} \psi_{in} \rho_p / (1 - \psi_{in});$$

$$W_{out} = F_{out}^L V_m \psi \rho_p / (1 - \psi);$$

$$W_{in,BM} = F_{in,BM}^L V_{m,in,BM} \times \psi_{in,BM} \rho_p / (1 - \psi_{in,BM});$$

$$W_{out,BM} = F_{out,BM}^L V_m \psi \rho_p / (1 - \psi),$$

где w — общая масса катализатора, т; W — массовая скорость частиц катализатора, т/ч; $W_{in,S}$, $W_{out,S}$ — массовая скорость осаждения частиц катализатора соответственно на входе в реактор и на выходе из него, т/ч; V_m — молярный объем, м³/моль; ψ — объемная доля частиц катализатора в суспензии; ρ_p — плотность частиц катализатора, кг/м³.

Скорость осаждения частиц катализатора на выходе из реактора может быть вычислена по уравнению:

$$W_{out,S} = U_p W / L_S,$$

где U_p — скорость стесненного осаждения, м/с; L_S — уровень суспензии в реакторе, включая пузырьки газа, м.

Скорости осаждения частиц катализатора на входе в реактор $W_{in,S}$ в верхней его части и на выходе из реактора $W_{out,S}$ в нижней его части принимаются равными нулю. Скорость стесненного осаждения U_p вычисляли по литературным данным [6]:

$$U_p = 1,1 U_G^{0,026} U_i^{0,80} \Psi^{3,5},$$

$$U_i = \frac{g D_p^2 (\rho_p - \rho_L)}{18 \mu_L},$$

где U_G — расход газа на единицу сечения потока, м/с; U_i — равновесная скорость осаждения одиночной частицы, м/с; g — ускорение свободного падения, м/с²; D_p — диаметр частиц катализатора, м; ρ_L — плотность жидкой фазы, кг/м³; μ_L — вязкость жидкой фазы, кг/(м·с).

С целью поддержания требуемого давления в реакторе расход газа на выходе из него можно изменять регулирующим клапаном. Для поддержания требуемой высоты суспензии в реакторе расход жидкости на выходе из него также определяется регулирующим клапаном.

Для выявления распределения $p(l,t)$ частиц катализатора по продолжительности нахождения в реакторе было составлено уравнение:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{W_{in} p(l,t)_{in} + W_{in,fresh} p(l,t)_{in,fresh} + W_{in,BM} p(l,t)_{in,BM} + W_{in,S} p(l,t)_{in,S}}{W} - \frac{(W_{out} + W_{out,old} + W_{out,BM} + W_{out,S}) p(l,t)_{out} - u(l,t) p(l,t) - \frac{\partial p}{\partial l}}{W}, \quad (3)$$

где l — продолжительность нахождения катализатора в реакторе, ч; $u(l,t)$ — содержание частиц с продолжительностью нахождения l в момент времени t , не участвующих в процессе.

В данной работе величина $u(l,t)$ принята равной нулю. Важно учитывать, что дезактивация катализатора необратима. Скорость реакции r в уравнении (2) должна быть дополнена коэффициентом средней активности катализатора A_C :

$$\frac{dn_i^L}{dt} = F_{in}^L z_{i,in}^L + F_{in,BM}^L z_{i,in,BM}^L - F_{out}^L z_{i,out}^L - F_{out,BM}^L z_{i,out,BM}^L + k_{L,i} a \left(\frac{n_i^G}{m_i} - n_i^L \right) + V A_C r_i.$$

В работе [8] представлена первая кинетическая модель дезактивации катализатора синтеза ФТ. Позже эта модель была использована для моделирования реактора в работе [16]. Согласно работе [8], коэф-

фициент активности одиночной частицы катализатора α_C вычисляется по уравнению:

$$\alpha_C = (1 - \alpha_\infty) e^{-k_d t} + \alpha_\infty, \quad (4)$$

где k_d и α_∞ — соответственно константа скорости дезактивации и активность катализатора при бесконечно большой продолжительности реакции.

Значения k_d и α_∞ при различных температурах приведены в табл. 1 [8]. Коэффициент средней активности катализатора A_C в момент времени t вычисляется по уравнению:

$$A_C = \sum_{l=0}^{\infty} p \alpha_C,$$

где $\sum_{l=0}^{\infty} p = 1$.

Давление P и уровень суспензии в реакторе L_S определяются по уравнениям:

$$P = \frac{4n^G RT}{\pi D_T^2 (L_R - L_S (1 - \epsilon_G))},$$

$$L_S = \frac{4n^L V_m}{\pi D_T^2 (1 - \epsilon_G) (1 - \psi)},$$

$$n^G = \sum_{i=1}^{N_C} n_i^G,$$

$$n^L = \sum_{i=1}^{N_C} n_i^L,$$

где n^G, n^L — суммарное количество моль соответственно газовой и жидкой фазы; D_T — диаметр реактора, м; L_R — высота реактора, м; ϵ_G — суммарная объемная доля газа.

Уравнение для объемного коэффициента массопереноса для i -го компонента приведено в работе [18]:

$$(k_L a)_i = 0,5 \epsilon_G \sqrt{\frac{D_i}{D_{ref}}},$$

где D_i — коэффициент диффузии, м²/с; D_{ref} — обратный коэффициент диффузии, который равен $2 \cdot 10^{-9} 1/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Коэффициенты D_i диффузии могут быть вычислены по

Таблица 1

Температура, К	k_d	α_∞
523	0,035	0,58
533	0,07	0,4
543	0,09	0,28
553	0,15	0,17

методике, изложенной в работе [19]:

$$\epsilon_G = 0,24 Fr^{0,28} Bo^{0,14};$$

$$Bo = D_T^2 \rho_{SL} g / \omega;$$

$$Fr = U_G^2 / g D_T,$$

где Fr — число Фруда; Bo — число Боденштейна; ρ_{SL} — плотность суспензионной фазы, кг/м³; ω — поверхностное натяжение жидкости, Н/м.

В настоящей работе для описания равновесия газ–жидкость используется закон Генри. Парциальные давления в кинетических уравнениях принимаются как кажущиеся равновесные парциальные давления и вычисляются по уравнению:

$$P_{G,i}^* = He_i x_{L,i},$$

где He — экстраполированная константа Генри; $x_{L,i} = n_i^L / n_i^L$.

Константы Генри были определены в работе [20]. Коэффициенты m_i в уравнениях (1) и (2) вычисляются следующим образом:

$$m_i = \frac{C_{G,i}}{C_{L,i}} = \frac{He_i}{C_{L,i} RT},$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $C_{L,i}$ — общая мольная концентрация жидкой фазы; T — температура, К.

Моделирование осуществляли с помощью программного обеспечения «Aspen Custom Model» и «Aspen Dynamics» (Aspen Technology, Inc., США). При решении системы уравнений использован неявный метод Эйлера для интегрирования и метод Ньютона для решения системы нелинейных уравнений.

Во всех моделях рассматривали суспензионный реактор диаметром 8 м и высотой 30 м. Железно-марганцевый катализатор имел следующие характеристики: плотность частиц — 1900 кг/м³, диаметр частиц — $80 \cdot 10^{-6}$ м, теплоемкость — 993 Дж/(кг·К), теплопроводность — 1,7 Вт/(м·К). Давление синтез-

газа составляло 3 МПа, отношение $H_2 : CO$ — 1,5:1, температура реакции — 270,15°С. Расход газа на входе в реактор, отнесенный к площади его сечения, был равен 0,2 м/с, что обеспечивало эксплуатацию реактора в эмульсионном режиме двухфазного потока. Концентрация твердых частиц в суспензии составляла 30% мас.

Площадь поверхности охлаждения в различных секциях реактора различна. В этой связи для выявления разности температур между реакционной средой и хладагентом площади поверхности охлаждения в каждой секции были приняты равными 5,3; 4; 3,7 и 3,4 м²/м³. Взаимное распределение площадей поверхности охлаждения между четырьмя секциями определено не совпадает с предложенным в работе [12], однако общий смысл аналогичен.

Начальное распределение катализатора по продолжительности нахождения в реакторе принято как распределение катализатора по продолжительности нахождения в реакторе в установившемся режиме при таких же технологических параметрах.

Непрерывная замена катализатора. Продолжительность срока службы катализатора составляет 3

мес. На рис. 2 приведено влияние скорости замены катализатора на его удельную производительность и выход продуктов $W_{p,v}$. Последний выражается как масса целевых продуктов, получаемая в единицу времени с единицы объема реактора. Удельная производительность катализатора определяется как выход целевых продуктов с единицы массы катализатора в течение всего срока его работы. Для оценки продолжительности эксплуатации катализатора в условиях его непрерывной замены использовали среднее время пребывания катализатора в реакторе. Из рис. 2 видно, что с повышением скорости замены катализатора значение $W_{p,v}$ увеличивается, а производительность катализатора снижается, что обусловлено большим содержанием свежего катализатора и меньшим средним временем пребывания катализатора в реакторе. Практически, существует определенный диапазон скорости замены катализатора, обеспечивающий оптимальные производительность катализатора и выход целевых продуктов. Оценить этот диапазон позволяет составленная модель.

При непрерывной замене катализатора представляет интерес

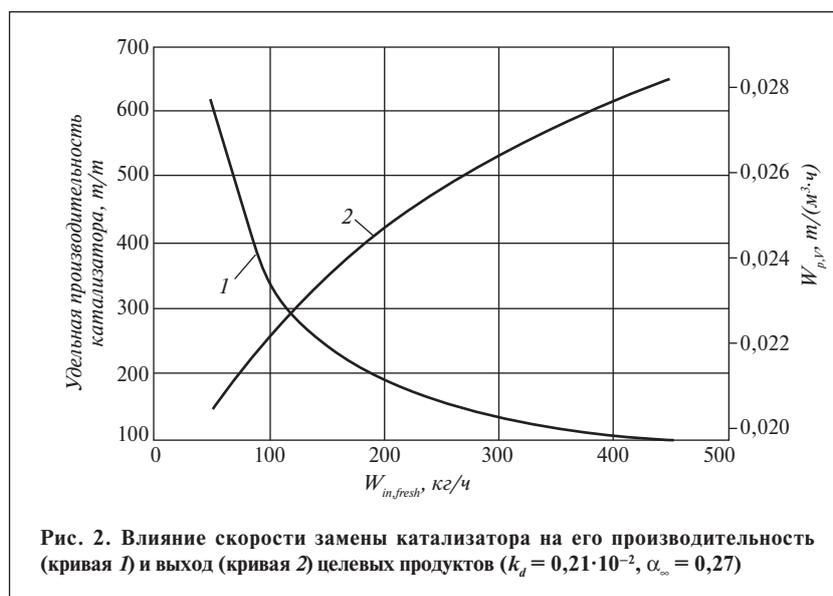
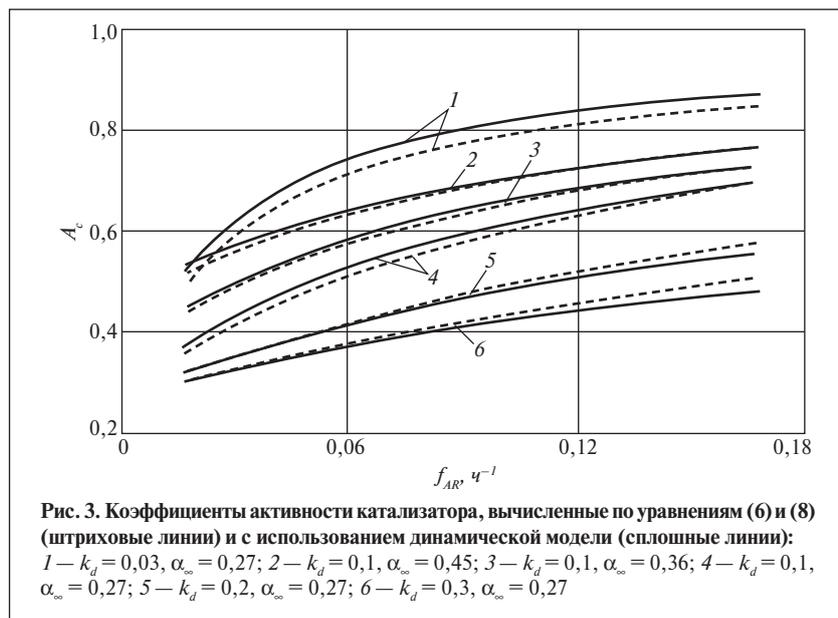


Рис. 2. Влияние скорости замены катализатора на его производительность (кривая 1) и выход (кривая 2) целевых продуктов ($k_d = 0,21 \cdot 10^{-2}$, $\alpha_{\infty} = 0,27$)



оценка его активности в установившемся режиме. С этой целью для вычисления коэффициента активности катализатора в уравнение (4) вместо продолжительности нахождения катализатора в реакторе введена эффективная средняя продолжительность τ , определяемая как средний период пребывания катализатора в реакторе в установившемся режиме в условиях непрерывной замены катализатора. Интегрируя уравнение (4), получаем:

$$A_c(t) = (1 - \alpha_\infty) \int_0^t e^{-kd^l} p(l,t) dl + \alpha_\infty \quad (5)$$

Заменяя l на τ , получим:

$$A_c(t = \infty) = (1 - \alpha_\infty) e^{-kd\tau} + \alpha_\infty \quad (6)$$

В общем случае, решение уравнения (3) затруднительно. Однако в том случае, если реактор рассматривают как одностадийный реактор идеального перемешивания, замена катализатора осуществляется в непрерывном режиме и необратимой дезактивацией катализатора пренебрегают, функция распределения $p(l,t)$ записывается в следующем виде [21]:

$$p(l,t)_{t=\infty} = f_{AR} e^{-f_{AR} l} \quad (7)$$

где $f_{AR} = W_{in, fresh} / w$.

Из уравнений (5), (6) и (7) получаем:

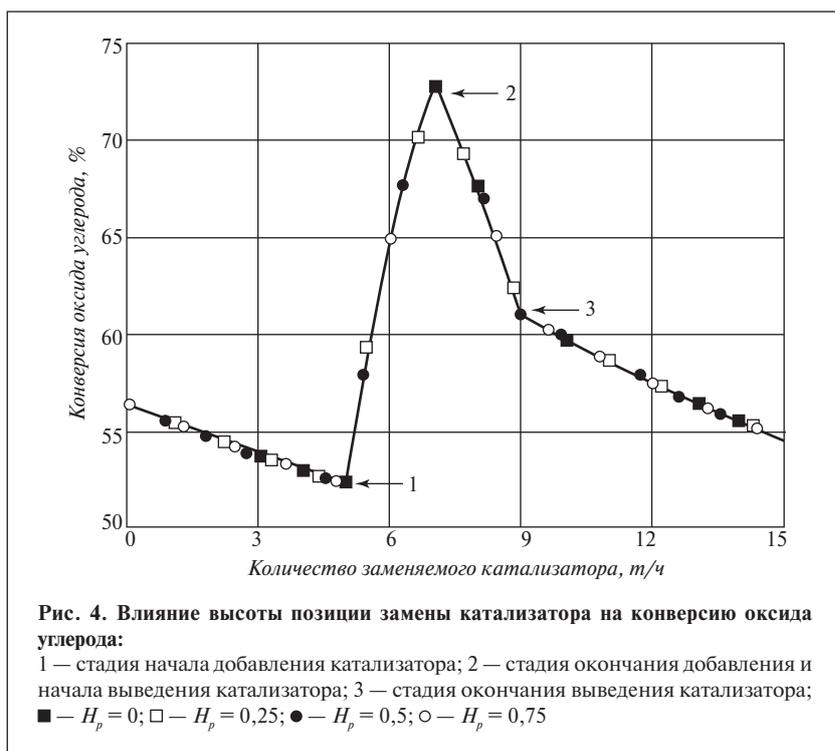
$$A_c = (1 - \alpha_\infty) e^{-kd\tau} + \alpha_\infty, \quad (8)$$

$$\tau = -\frac{1}{k_d} \ln \left(\frac{f_{AR}}{k_d + f_{AR}} \right).$$

Уравнения (6) и (8) дают информацию о взаимосвязи скорости замены катализатора с его средней активностью в установив-

шемся режиме в одностадийном реакторе идеального перемешивания. Сравнение коэффициентов активности катализатора, вычисленных по уравнениям (6) и (8) и этих же коэффициентов для четырехстадийной динамической модели приведено на рис. 3.

Периодическая замена катализатора. В промышленности обычно используется периодическая замена катализатора. Во всех рассматриваемых далее случаях $k_d = 0,10, \alpha_\infty = 0,27$. Влияние позиции H_p замены катализатора на конверсию оксида углерода представлено на рис. 4. Видно, что влиянием позиции замены катализатора на конверсию оксида углерода можно пренебречь. Рис. 5 свидетельствует о том, что в период операции добавления свежего катализатора существует осевой профиль коэффициента активности катализатора. Активность катализатора в верхней части реактора возрастает с увеличением высоты позиции вывода катализатора, что влияет на эффективность протекания реакции по высоте реактора. Конверсия



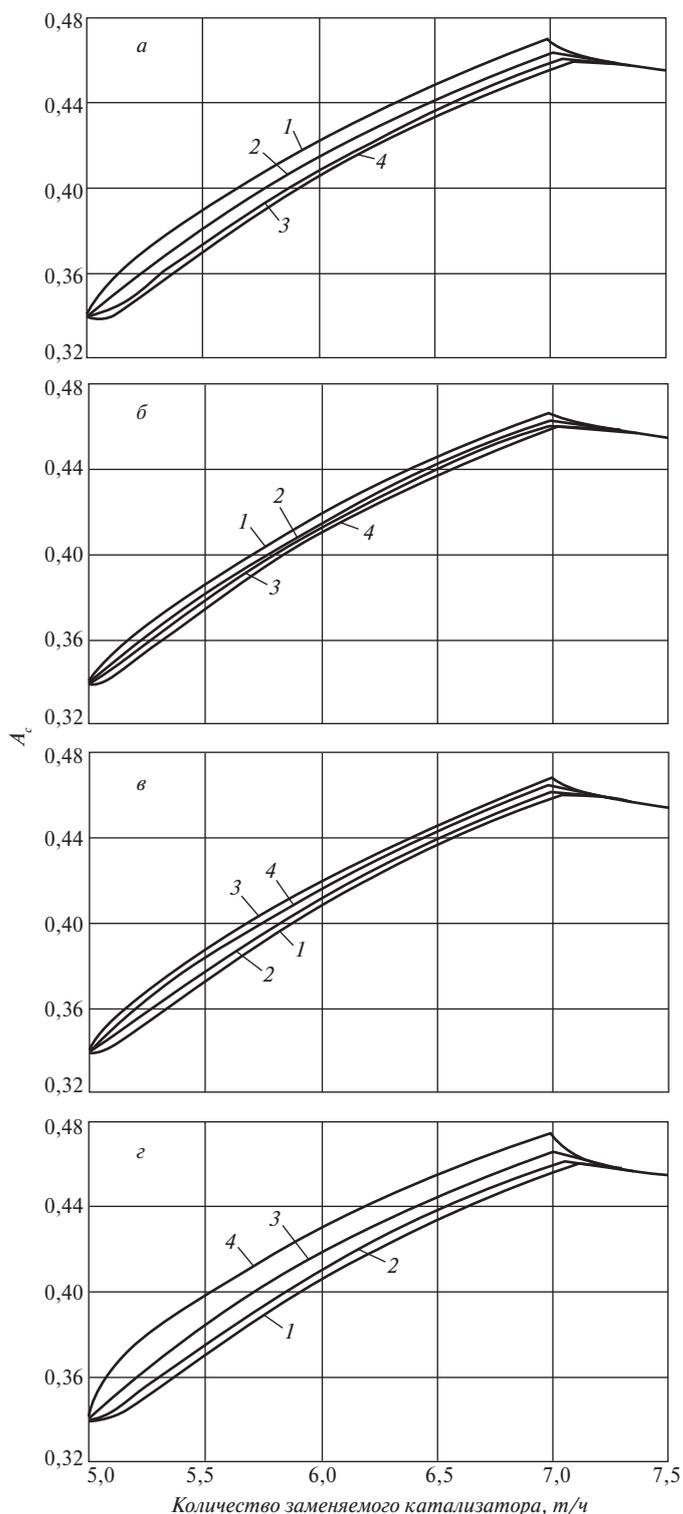


Рис. 5. Влияние высоты позиции замены катализатора на профиль коэффициента его активности на разных стадиях (см. цифры на кривых) в период операции добавления свежего катализатора:
 а — $H_p = 0$; б — $H_p = 0,25$; в — $H_p = 0,5$; г — $H_p = 0,75$

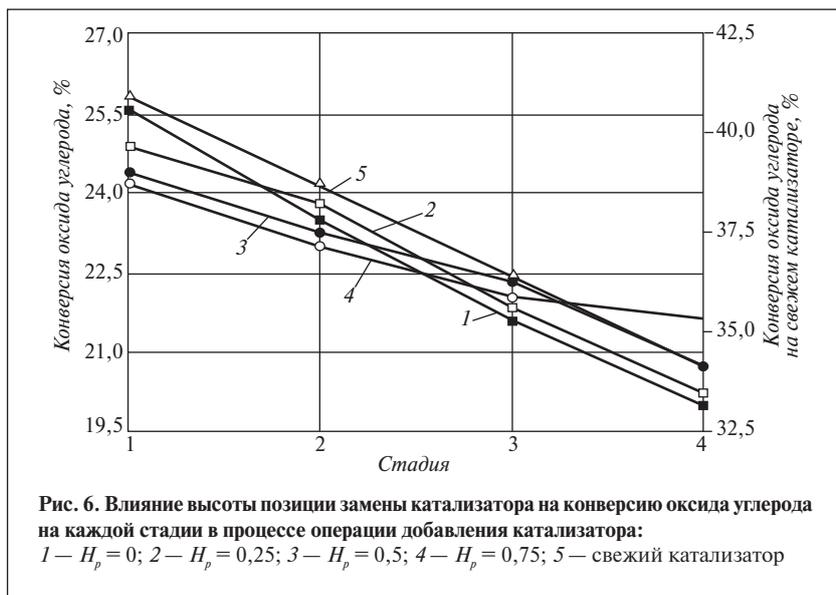
оксида углерода на каждой стадии в течение операции добавления свежего катализатора (при $t = 6$ ч) показана на рис. 6.

В табл. 2 приведены различные схемы замены катализатора.

Влияние частоты периодической замены катализатора, определяемой схемой замены, на конверсию оксида углерода показано на рис. 7. Видно, что перепад конверсии снижается с увеличением частоты замены катализатора, что очень важно для обеспечения стабильной работы реактора. Также видно, что конверсия оксида углерода изменяется в некоторых пределах относительно конверсии, наблюдаемой при непрерывной замене катализатора.

Влияние очередности стадий добавления и выведения катализатора из реактора на конверсию оксида углерода представлено на рис. 8. Рассмотрены три случая: случай А, при котором катализатор вначале добавляют в реактор, а потом выводят, случай В, когда катализатор вначале выводят из реактора, а затем добавляют, и случай С, когда операции выведения и добавления катализатора осуществляют в одно и то же время. Из рис. 8 видно, что случай А характеризуется максимальной конверсией на стадии выведения катализатора, в случае С перепад конверсии на стадии выведения катализатора минимален, а в случае В максимальная конверсия наблюдается по завершении процесса замены катализатора.

Несмотря на то, что максимальная конверсия оксида углерода в процессе замены катализатора достигается в случае А, после завершения замены конверсия минимальна, что объясняется распределением частиц катализатора по продолжительности нахождения в реакторе (рис. 9). Пики на кривых соответствуют операциям замены катализатора. В случае В средняя продолжи-

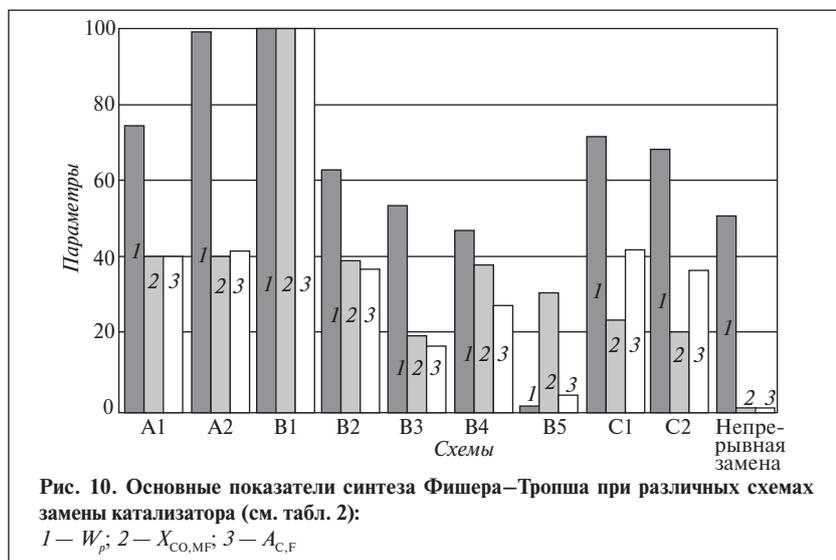
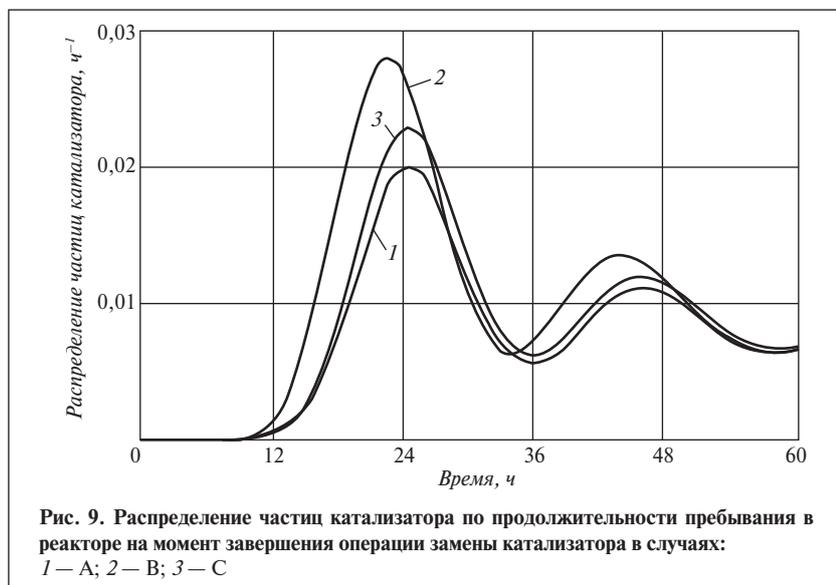
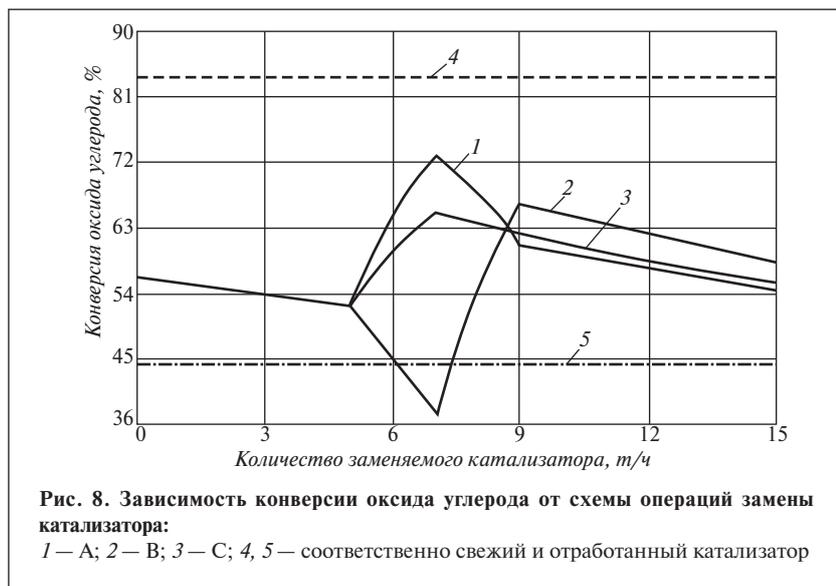


тельность пребывания частиц катализатора в реакторе меньше, чем в случае А. Это свидетельствует о том, что в случае В больше свежего катализатора находится в реакторе, а в случае А больше свежего катализатора теряется. Очевидно, средняя активность катализатора повышается с увеличением содержания свежего катализатора в реакторе.

Перепады конверсии оксида углерода влияют на температуру в реакторе и стабильность его работы. Распределение частиц катализатора по продолжительности пребывания в реакторе определяет загрузку установки регенерации катализатора. Результаты моделирования приведенных в табл. 2 схем замены катализатора показаны на рис. 10. Для упрощения сравнения средняя скорость замены катализатора в разных схемах принята одинаковой. Результаты, приведенные на рис. 10, являются относительными величинами, вычисляемыми на основе максимального x_{max} и минимального x_{min} значений: $100(x - x_{min}) / (x_{max} - x_{min})$. Максимальные и минимальные значения перепада конверсии оксида углерода $X_{CO, MF}$ выхода целевых продуктов W_p и коэффициента активности катализатора $A_{C, F}$ на момент завершения его замены приведены в табл. 3.

Таблица 2

Схемы	Продолжительность, ч				всего цикла	Количество добавляемого свежего катализатора в одном цикле, т	Средняя скорость замены, т/ч
	стадий цикла						
А:	Добавление	Стабилизация	Выведение	Стабилизация			
А1	0,1	0	0,1	0,8	1	5	5
А2	0,1	0,4	0,1	0,4	1	5	5
В:	Добавление	Стабилизация	Выведение	Стабилизация			
В1	0,25	0	0,25	2	2,5	12,5	5
В2	0,1	0	0,1	0,8	1	5	5
В3	0,05	0	0,05	0,4	0,5	2,5	5
В4	0,2	0	0,2	0,6	1	5	5
В5	0,5	0	0,5	0	1	5	5
С:	Добавление и выведение			Стабилизация			
С1	0,1			0,9	1	5	5
С2	0,2			0,8	1	5	5
Непрерывная замена	—				—	—	5



Высокий выход целевых продуктов в схеме А2 обусловлен тем, что между выведением и добавлением катализатора проходит время. Это ведет к увеличению среднего содержания катализатора в реакторе. Выход целевых продуктов снижается с повышением продолжительности операций замены катализатора (последовательно схемы В2, В4, В5), что также можно объяснить снижением среднего содержания катализатора в реакторе. Увеличение частоты замены катализатора (последовательно схемы В1, В2, В3) уменьшает выход целевых продуктов, среднюю активность катализатора и перепад конверсии оксида углерода, что объясняется большей долей выводимого свежего катализатора. Стратегия замены катализатора должна выбираться с целью оптимизации стабильности работы реактора и эффективности процесса. Фактически, выход продуктов в значительной степени зависит от замены катализатора и его дезактивации, поэтому требуется их дальнейшее изучение.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- влиянием позиции замены катализатора на конверсию оксида углерода можно пренебречь, однако реакция ближе к равновесию в случае большей высоты позиции замены катализатора;
- положение позиции замены катализатора важно при проектировании распределения трубок с хладагентом;
- выход целевых продуктов увеличивается с повышением скорости замены катализатора, но при этом снижается его производительность катализатора;
- активность катализатора при его замене может быть вычислена по уравнению:

$$A_c = (1 - \alpha_\infty) e^{-k_d \tau} + \alpha_\infty;$$

- перепад конверсии оксида углерода снижается с увеличением частоты замены катализатора,

Таблица 2

Параметры	Значение	
	максимальное	минимальное
$X_{CO, MF}$	3,52 (B1)	0 (непрерывная замена)
A_{TF}	0,39 (B1)	0,37 (непрерывная замена)
W_p , т/ч	33,82 (B1)	33,23 (B5)

Примечание. В скобках указана схема замены катализатора (см. табл. 2).

но при этом также снижается выход целевых продуктов;

- выход целевых продуктов выше в том случае, если катализатор вначале добавляют, а затем выводят;
- загрузка установки регенерации катализатора минимальна в случае, когда катализатор вначале

выводят из реактора, а потом добавляют, при этом также наблюдается максимальный перепад конверсии оксида углерода;

- наличие промежутка времени между операциями замены катализатора влияет на эффективность процесса ввиду изменения

среднего количества катализатора в реакторе.

Более подробным исследованиям периодической замены катализатора будут посвящены следующие работы.

Авторы благодарят China National Natural Science Foundation (номер гранта 2059361) и China National Outstanding Young Scientists Foundation (номер гранта 20625620) за финансовую поддержку. Работа выполнена при поддержке Synfuels CHINA Co., Ltd.

A multiphase, dynamic model was developed for Fischer – Tropsch synthesis in a slurry bubble column reactor which takes into consideration the distribution of the concentration of catalyst particles and deactivation and replacement of the catalyst. The catalyst particle distribution by reactor residence time was determined. The effect of replacement of the catalyst on the reactor operating parameters was investigated with the dynamic model. An equation was obtained for the catalyst activity as a function of the catalyst replacement rate.

Key words: bubble column reactor, dynamic modeling, mathematical modeling, replacement of catalyst, deactivation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dry M. E. — Catal. Today. — 2002. — V. 71. — P. 227–241.
2. Krishna R., Sie S. T. — Fuel Process. Technol., — 2000. — V. 64. — P. 73–105.
3. Rados N., Al-Dahhan M. H., Dudukovich M. P. — Catal. Today. — 2003. — V. 79–80. — P. 211–218.
4. Tiefeng W., Jinfu W., Yong J. — Ind. Eng. Chem. Res. — 2007. — V. 46. — P. 5824–5847.
5. Cova D. R. — I&EC Process Des. Dev. — 1966. — V. 5 (1). — P. 20–32.
6. Dennis N. S., Ruether J. A. — Chem. Eng. Sci. — 1985. — V. 40 (5). — P. 741–754.
7. Reilly I. G., Scott D. S., De Bruijn T. J. W. et al. — Ibid. — 1990. — V. 45 (8). — P. 2293–2299.
8. Eliason S. A., Bartholomew C. H. — App. Catal. A: General. — 1999. — V. 186. — P. 229–243.
9. Stern D., Bell A. T., Helnemann H. — Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. — 1985. — V. 24. — P. 1213–1219.
10. Fabiano A. N. F. — Ibid. — 2006. — V. 45. — P. 1047–1057.
11. Van der Laan G. P., Beenackers A. A. C. M., Krishna R. — Chem. Eng. Sci. — 1999. — V. 54. — P. 5013–5019.
12. Maretto C., Krishna R. — Catal. Today. — 2001. — V. 66. — P. 241–248.
13. De Swart J. W. A., Krishna R. — Chem. Eng. Process. — 2002. — V. 41. — P. 35–47.
14. Rados N., Al-Dahhan M. H., Dudukovich M. P. — Ind. Eng. Chem. Res. — 2005. — V. 44. — P. 6086–6094.
15. Ahon V. R., Costa E. F. Jr., Montegudo J. E. P. et al. — Chem. Eng. Sci. — 2005. — V. 60. — P. 677–694.
16. Ghasemi S., Sohrabi M., Rahmani M. — Asia-Pac. J. Chem. Eng. — 2010. — V. 5. — P. 338–345.
17. Maretto C., Krishna R. — Catal. Today. — 1999. — V. 52. — P. 279–289.
18. Vermeer D. J., Krishna R. — Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. — 1981. — V. 20. — P. 475–482.
19. Bukur D. B. — 1990 DOE Report. — Contract Number DE-AC22–86PC90012.
20. Marano J. J., Holder G. D. — Fluid Phase Equilib. — 1997. — V. 138. — P. 1–21.
21. Qiyuan J. Mathematical Modeling, 2nd. — Beijing, 2003.

Вниманию специалистов!

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные физико-химические свойства природных углеродсодержащих энергоносителей — углей, нефтей, углеводородных газов. Особое внимание отведено природным и синтетическим формам свободнорадикального углерода. Приведены механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

М.: Издательство «Техника», 2009. — 204 с.

А. А. Гайле, А. С. Ерженков, Л. Л. Колдобская, И. А. Соловых
Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
ООО «КИНЕФ»

Фазовое равновесие жидкость — жидкость в системах насыщенные углеводороды — арены C_6-C_8 — смешанный экстрагент

Приведены экспериментальные данные о равновесии жидкость — жидкость в псевдотройных системах насыщенные углеводороды — арены C_6-C_8 — смешанный экстрагент (триэтиленгликоль — сульфолан — вода) различного состава при 50°C.

Показано, что повышение массового отношения сульфолан : ТЭГ с 21,7:78,3 до 60:40 приводит к изменению характера бинальной кривой на фазовой диаграмме от разомкнутого типа к замкнутому. В результате при одинаковом соотношении экстрагента и сырья улучшаются все показатели экстракции: повышаются степень извлечения, коэффициенты распределения и содержание аренов в экстракте, а также увеличиваются коэффициенты разделения углеводородов.

Ключевые слова: риформат, арены C_6-C_8 , триэтиленгликоль, сульфолан, фазовые диаграммы жидкость—жидкость.

Для экстракции аренов C_6-C_8 из риформата фракции 62–105°C на установке ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ» с 2000 г. применяется смешанный экстрагент триэтиленгликоль (ТЭГ) — сульфолан — вода, содержащий 15–30 % мас. сульфолана. Повышение массового отношения сульфолан : ТЭГ в экстрагенте до (1–1,5):1 при одновременном снижении температуры процесса до 50–70°C привело к снижению расхода рисайкла в 4 раза и увеличению расхода бензольной и доксилольной фракций с установки суммарных ксилолов, дополнительно перерабатываемых в блоке экстракции [1].

Цель данной работы — установление зависимости характера фазовой диаграммы равновесия жидкость — жидкость в псевдотройных системах насыщенные углеводороды — арены C_6-C_8 — смешанный экстрагент (ТЭГ — сульфолан — вода) и экстракционных показателей от содержания сульфолана в экстрагенте.

В качестве сырья использовали объединенные риформат и

рисайкл, отобранные с установки ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ». Их характеристика приведена в [1]. В табл. 1 дополнительно представлен компонентный углеводородный состав стабильного катализата и рисайкла. В качестве экстрагента использовали смесь ТЭГ, сульфолана и воды разного состава (табл. 2).

Как следует из рисунка, первые две фазовые диаграммы открытого типа — с разомкнутой бинальной кривой. Однако при повышении массового отношения ТЭГ : сульфолан в смешанном экстрагенте до 1:1 гетерогенный участок для псевдобинарной системы арены — экстрагент сокращается с 50 до 30% мас., что является следствием увеличения растворяющей способности по отношению к аренам.

Как следует из табл. 3, в экстрактах при близких исходных составах систем насыщенных углеводородов остается приблизительно на 3% мас. меньше, что обусловлено повышенной селективностью экстрагента с массовым отношением ТЭГ : сульфолан,

равным 1:1, по сравнению с первым смешанным экстрагентом. Тем не менее желательнее дальнейшее повышение растворяющей способности экстрагента, достичь которого можно следующими способами: повышением температуры процесса экстракции; уменьшением содержания воды в смешанном экстрагенте; увеличением содержания сульфолана в смешанном экстрагенте.

Однако повышение температуры приведет еще и к снижению вязкости системы и к повышению коэффициента полезного действия тарелок экстрактора, вследствие чего произойдет нежелательное снижение селективности экстрагента. Это вызывает увеличение содержания насыщенных углеводородов в экстракционной фазе и повышение расхода рисайкла.

Снижение содержания воды в смешанном экстрагенте возможно лишь до уровня, обеспечивающего температуру его кипения при нормальном давлении не более 150°C, что позволяет использовать в кипятильнике отпарной

Таблица 1

Углеводород	Содержание, % мас.	
	в стабильном катализате	в рисайкле
Пропан	0,02	0,03
Изобутан	0,06	0,04
n-Бутан	0,35	0,31
Изопентан	2,07	1,06
n-Пентан	1,43	0,70
2,2-Диметилбутан	1,80	0,59
Циклопентан	0,21	0,56
2,3-Диметилбутан	2,09	0,77
2-Метилпентан	11,57	3,36
3-Метилпентан	8,78	2,95
n-Гексан	11,81	3,33
Метилциклопентан	3,02	2,00
Неидентифицированные не-предельные	0,03	0,01
	1,12	0,21
2,4-Диметилпентан	20,02	65,13
Бензол	0,45	0,11
3,3-Диметилпентан	0,19	0,22
Циклогексан	3,55	0,62
2-Метилгексан	1,35	0,33
2,3-Диметилпентан	4,23	0,83
3-Метилгексан	0,07	0,03
1,3-Диметилциклопентан (цис)	0,47	0,12
1,3-Диметилциклопентан (транс)	0,11	0,04
1,2-Диметилциклопентан (транс)	2,94	0,50
n-Гептан	0,16	0,04
1,2-Диметилциклопентан	0,01	—
1,1,3-Триметилциклопентан	0,09	0,05
Метилциклогексан	0,18	0,02
2,5-Диметилгексан	0,23	—
2,4-Диметилгексан	0,12	0,04
Этилциклопентан	17,19	15,40
Толуол	0,28	0,04
2,3-Диметилгексан	0,78	0,09
2-Метилгептан	0,39	0,05
4-Метилгептан	0,11	0,02
3,4-Диметилгексан	1,22	0,15
3-Метилгептан	0,79	0,09
n-Октан	0,19	0,07
Этилциклогексан + этилбензол	0,07	0,02
n-Ксилол	0,16	0,05
m-Ксилол	0,07	0,02
o-Ксилол	0,03	—
Ароматические C ₉₊		
Всего углеводородов		
ароматических	37,90	80,69
нафтяных	4,47	3,10
парафиновых	57,63	16,21

Таблица 2

Смешанный экстрагент	Состав, % мас.			Температура t_k кипения, °C
	ТЭГ	сульфолан	вода	
1*	74,0	20,5	5,5	138
2	47,25	47,25	5,5	142
3	38,4	57,5	4,1	142,5

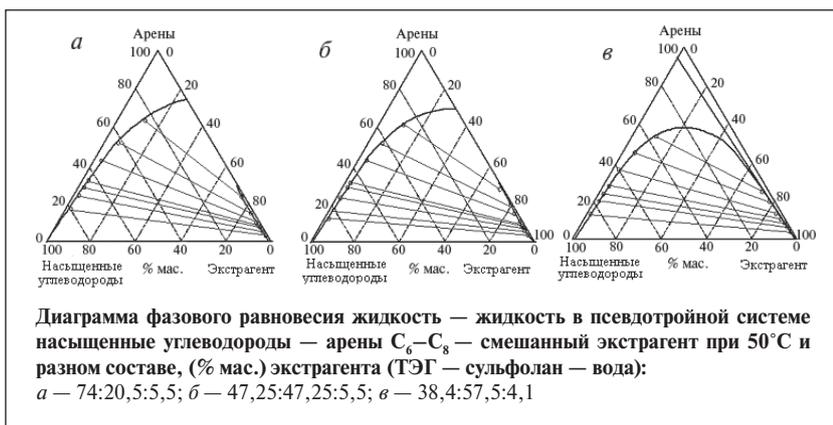
*Применяется на установке ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ».

колонны водяной пар давлением около 1 МПа. При этом селективные растворители (сульфолан и ТЭГ) термически стабильны. Нормальная температура t_k кипения смешанного экстрагента ТЭГ — сульфолан — вода различного состава приведена в табл. 4. Как видно, увеличение содержания сульфолана в смешанном экстрагенте при одинаковом содержании воды также приводит к снижению температуры кипения смеси. Это можно объяснить большей степенью неидеальности системы вода — сульфолан по сравнению с системой вода — ТЭГ. Последняя система близка к идеальной, а коэффициент γ активности воды при 30°C и ее содержания в смеси с сульфоланом, равном 0,1 мол. доли, составляет 3,074 [2]. В то же время увеличение содержания сульфолана, как и снижение содержания воды, приводит к повышению растворяющей способности смешанного экстрагента.

Температура кипения смешанного экстрагента ТЭГ — сульфолан — вода состава 38,4:57,5:4,1 % мас., выбранного для дальнейших исследований, составляет 142,5°C, что должно обеспечить регенерацию экстрагента при использовании водяного пара давлением 1 МПа.

Экспериментальные данные о равновесии жидкость — жидкость псевдотройной системы насыщенные углеводороды объединенного риформата — арены C₆—C₈ — смешанный экстрагент выбранного состава приведены в табл. 3.

Смесь аренов:бензола, толуола, ксилола в соотношении 53,85:45,31:0,84 % мас., соответствующем соотношению этих компонентов в сырье, с экстрагентом (ТЭГ — сульфолан — вода состава 38,4:57,5:4,1 % мас.) при 50°C является гомогенной, т. е. диаграмма фазового равновесия жидкость — жидкость в тройной



системе насыщенные углеводороды — арены C_6-C_8 — смешанный экстрагент при $50^\circ C$ является диаграммой закрытого типа (см. рисунок, в).

Проверка корректности равновесных данных, приведенных в табл. 3, проведена с использованием методов Отмера—Тобиаса и Хэнда (табл. 5) [3]. Достаточно

высокие коэффициенты корреляции ($r > 0,99$) свидетельствуют о хорошей термодинамической согласованности полученных экспериментальных данных.

Как следует из фазовой диаграммы с бинодальной кривой закрытого типа (см. рисунок, в), возможно выделение экстрагируемых компонентов при относительно невысокой кратности экстрагента. В то же время доля гетерогенной области на диаграмме достаточно велика — 76,2%, максимальная концентрация аренов в экстракте составляет 94,5% мас. Небольшое количество насыщенных углеводородов в экстракционной фазе (5,5% мас. на

Таблица 3

исходный			рафинатной фазы			экстракционной фазы			Концентрация аренов, % мас.		Степень извлечения аренов, % мас.	$K_{p,ар}$	$K_{p,нас}$	β
насыщенные углеводороды	арены C_6-C_8	экстрагент	насыщенные углеводороды	арены C_6-C_8	экстрагент	насыщенные углеводороды	арены C_6-C_8	экстрагент	в рафинате	в экстракте				
Состав экстрагента ТЭГ — сульфолан — вода, % мас.														
74:20,5:5,5														
8,50	5,02	86,48	78,51	19,49	2,0	0,55	3,3	96,27	19,89	85,62	58,75	0,169	0,007	24,14
15,69	9,27	75,04	70,85	26,35	2,8	0,86	4,6	94,66	27,11	84,31	38,97	0,175	0,0121	14,46
32,11	18,97	48,92	63,47	33,03	3,5	1,20	6,2	92,60	34,23	83,83	17,13	0,188	0,0186	10,11
42,31	25,00	32,69	58,60	36,40	5,0	1,60	7,3	91,10	38,31	82,03	11,44	0,200	0,0273	7,33
32,50	35,00	32,50	46,69	45,81	7,5	2,02	10,5	87,48	49,52	84,17	9,18	0,230	0,0433	5,31
19,0	51,95	29,05	32,45	56,55	11,0	2,19	15,5	82,31	63,54	87,62	3,31	0,274	0,0754	4,06
19,90	62,05	18,05	19,35	65,15	15,5	1,0	25,0	74,0	77,1	96,15	3,11	0,384	0,052	7,38
47,25:47,25:5,5														
7,77	4,59	87,64	82,44	16,06	1,50	0,40	3,50	96,10	16,30	89,74	69,64	0,218	0,0049	44,49
13,81	8,16	78,03	78,80	19,40	1,80	0,60	5,00	94,40	19,76	89,29	47,83	0,258	0,0076	33,95
19,73	11,66	48,88	72,40	25,70	1,90	0,85	6,60	92,55	26,20	88,59	41,61	0,257	0,0117	21,97
38,04	22,47	39,50	66,05	31,85	2,10	1,10	8,00	90,90	32,53	87,91	14,00	0,251	0,0167	15,03
43,80	25,88	30,32	64,15	33,55	2,30	1,40	9,50	89,10	34,34	87,16	11,71	0,283	0,0218	12,97
32,00	38,00	30,00	49,98	44,62	5,40	1,50	15,00	83,50	47,17	90,91	8,82	0,336	0,0300	11,20
29,21	50,93	19,86	35,35	56,5	8,00	1,20	20,20	78,60	61,58	94,39	6,22	0,357	0,0339	10,58
18,72	62,56	18,72	26,45	63,06	10,49	1,22	29,00	69,78	70,45	95,96	0,68	0,460	0,0461	9,98
38,4:57,5:4,1														
7,62	4,50	87,88	84,00	14,26	1,74	0,40	3,30	96,30	14,51	89,19	65,30	0,231	0,0048	48,12
26,92	10,0	63,08	77,30	20,80	1,90	0,70	5,50	93,80	21,20	88,71	38,82	0,264	0,0091	29,01
21,85	13,05	65,10	73,15	24,85	2,00	1,00	7,20	91,80	25,36	87,80	36,89	0,290	0,0137	21,17
33,6	19,87	46,53	66,0	30,90	3,10	1,45	10,40	88,15	31,89	87,76	28,16	0,337	0,0220	15,32
40,1	30,0	29,90	56,0	39,0	5,00	1,90	13,50	84,60	41,05	87,66	15,88	0,346	0,0339	10,21
30,0	40,0	30,0	41,0	48,1	10,90	3,30	20,00	76,70	53,98	85,84	14,41	0,416	0,0805	5,17
20,0	50,0	30,0	31,70	56,8	11,50	4,40	25,70	69,90	64,18	85,38	11,24	0,452	0,1388	3,26
20,0	60,0	20,0	Гомогенная смесь											
Обозначения: $K_{p,ар}$, $K_{p,нас}$ — коэффициенты распределения соответственно аренов и насыщенных углеводородов; β — коэффициент разделения ($\beta = K_{p,ар} / K_{p,нас}$).														

Таблица 4

Состав экстрагента, % мас.			t _к , °С
ТЭГ	сульфолан	вода	
74,0	20,5	5,5	138
47,25	47,25	5,5	142
47,8	47,8	4,4	148
38,9	58,3	2,8	166
38,6	57,9	3,5	151,5
38,4	57,5	4,1	142,5
37,8	56,6	5,6	133

Таблица 5

Состав смешанного экстрагента, % мас.			Корреляция по Отмеру–Тобиасу			Корреляция по Хэнду		
ТЭГ	сульфолан	вода	$y = \lg \frac{1-Y_3}{Y_3}; x = \lg \frac{1-X_1}{X_1}$			$y = \lg \frac{Y_2}{Y_3}; x = \lg \frac{X_2}{X_1}$		
			a	b	r	a	b	r
74,0	20,5	5,5	0,07602	-0,00419	0,9927	0,8759	-0,9258	0,9996
47,25	47,25	5,5	0,14309	-0,00385	0,9935	0,9027	-0,7409	0,9950
38,4	57,5	4,1	0,19430	-0,00360	0,9974	1,0000	-0,6366	0,9959

Обозначения: X₁, X₂ — содержание соответственно насыщенных углеводородов и аренов в рафинатной фазе, % мас.; Y₂, Y₃ — содержание соответственно аренов и растворителя в экстракционной фазе, % мас.; a, b — константы уравнений $y = a + bx$; r — коэффициент корреляции.

Таблица 6

Состав экстрагента, % мас.			Состав рафинатной фазы, % мас.		Состав экстракционной фазы, % мас.		Содержание аренов, % мас.		Степень извлечения аренов, % мас.	K _{р.ар}	K _{р.нас}	β
ТЭГ	сульфолан	вода	насыщенные углеводороды	арены	насыщенные углеводороды	арены	в рафинате	в экстракте				
74,0	20,5	5,5	77,5	20,5	0,6	3,4	20,9	85,0	46,0	0,166	0,0077	21,56
47,25	47,25	5,5	80,4	18,0	0,55	4,0	18,3	87,9	54,5	0,222	0,0068	32,65
38,4	57,5	4,1	82,0	16,3	0,50	4,8	16,3	88,9	67,9	0,294	0,0061	48,20

экстракт) должно привести к высокому расходу рисайкла.

С использованием фазовых диаграмм, представленных на рисунке, рассчитаны результаты одноступенчатой экстракции аренов из объединенного реформата смешанным экстрагентом различного состава при массовом отношении его к сырью 5:1 (табл. 6). Как вид-

но, по всем экстракционным показателям смешанный экстрагент с повышенной концентрацией сульфолана обеспечивает лучшие результаты.

Таким образом, повышение массового отношения сульфолана к ТЭГ в смешанном экстрагенте до 60:40 способствует снижению содержания воды в экстрагенте и

температуры процесса экстракции аренов C₆–C₈ до 50°С при неограниченной смешиваемости аренов с экстрагентом, улучшению всех показателей экстракции — повышению степени извлечения, коэффициентов распределения и содержания аренов в экстракте, а также увеличению коэффициентов разделения углеводородов.

Experimental data are reported on liquid–liquid equilibrium in saturated hydrocarbon —C₆–C₈ arene — mixed extractant (triethylene glycol–sulfolane–water) pseudoternary systems of varying composition at 50°C. It was shown that increasing the sulfolane:TEG ratio from 21.7:78.3 to 60:40 changes the character of the bimodal curve in the phase diagram from the open to the closed type. As a result, for the same ratio of extractant and feedstock, all of the extraction indexes: the degree of extraction, distribution coefficients, and arene content in the extractant, improved, and the hydrocarbon distribution coefficients increased.

Key words: reformate, C₆–C₈ arenes, triethylene glycol, sulfolane, liquid–liquid phase diagrams.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайле А. А., Залищевский Г. Д., Колдобская Л. Л. и др. — ХТТМ. — 2009. — N 4. — С. 3–6.
2. Venot R. L., Choux G. — Can. J. Chem. — 1968. — V. 46. — P. 3215–3219.
3. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. — М.: Химия, 1966. — 724 с.

А. М. Мустафаев, Г. А. Гусейнова, Н. М. Алиева,
Я. Г. Абдуллаев, П. Ш. Мамедова, Д. М. Кулиева

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Институт химии присадок им. А. М. Кулиева НАН Азербайджана

Антимикробные свойства модифицированных акрилонитрилом олигомеров пропилена

Исследован процесс прививки акрилонитрила к олигомерам пропилена. Модифицированные образцы олигомера испытаны в качестве биоцидных присадок к смазочному маслу М-10. Показано, что нитрильные модификаты обладают фунгицидными свойствами.

Ключевые слова: олигомер пропилена, акрилонитрил, прививка, модификат, ИК-спектры биоцидных присадок.

На стабильность качества нефтепродуктов в значительной степени влияет их стойкость к биологическому воздействию, поэтому защита нефтепродуктов от микробиологического разложения является одной из актуальных задач [1]. В этом аспекте определенный интерес представляют продукты, полученные путем прививки к олигомерам пропилена азотсодержащих мономеров, обладающих антимикробными свойствами [2–4].

Цель данной работы — исследование процесса прививки акрилонитрила к олигомерам пропилена и антимикробных свойств полученных нитрильных модификатов.

Олигомеры пропилена были синтезированы на карбонизированном катализаторе типа $Al+Cl_4$ [5, 6]. Для прививки были взяты образцы олигомера средней молекулярной массы 350–500. Прививку акрилонитрила к олигомеру пропилена осуществляли в присутствии инициатора — пероксида бензоила (0,5% мас.) в широком диапазоне изменения температуры — от 50 до 120°C и отношения реагентов акрилонитрил : олигомер — от 1:1 до 1:6. Продолжительность процесса

прививки — 4 ч. Протекание процесса прививки оценивали по иодному числу полученных модификатов, а также сравнением ИК-спектров модификатов и исходного олигомера.

В табл. 1 приведены иодные числа исходного олигомера пропилена и полученных модификатов. Как видно, при температурах 70–90°C и достаточно большом (1:3) отношении акрилонитрила к олигомеру ненасыщенность олигомера значительно снижается, что свидетельствует о достаточной выраженности процесса прививки акрилонитрила к олигомеру.

Полученные образцы модификатов исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры исходного олигомера, акрилонитрила и модификата приведены на рисунке. Как видно, в спектре модификата (см. рис., в) при-

сутствует характерная полоса 2200–2400 cm^{-1} , относящаяся к нитрильной группе $-C\equiv N$, присущей акрилонитрилу, что подтверждает протекание процесса прививки акрилонитрила к олигомеру пропилена.

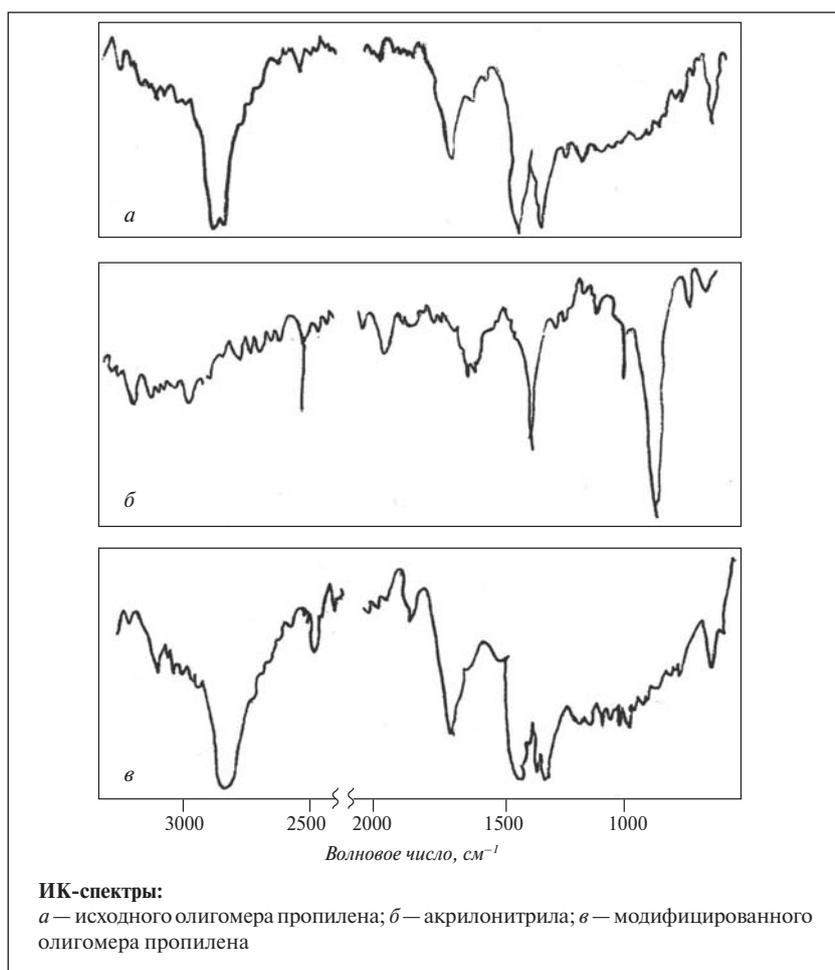
Полученные в результате прививки образцы модифицированного олигомера имели консистенцию от высоковязкой масляной смазки до пластичной, характерный желто-бурый цвет и не имели резкого нитрильного запаха.

Акрилонитрильные модификаты олигомера пропилена были исследованы в Институте химии присадок НАН Азербайджана в качестве антимикробных присадок к смазочному маслу М-10. Для сравнения был использован пентахлорфенолят натрия, широко применяемый в качестве антимикробной присадки к смазочным маслам.

Таблица 1

Акрилонитрил : олигомер (мас.)	Температура прививки, °С	Иодное число модификата, г $I_2/100$ г
1:6	70	18,2
1:6	90	14,5
1:6	110	9,3
1:3	70	12,3
1:3	90	8,7
1:3	110	8,5

Примечание. Иодное число исходного олигомера — 19,9 г $I_2/100$ г.



Антимикробную эффективность исследуемых продуктов определяли методом зональной диффузии по ГОСТ 9.052–88 с использованием следующих микроорганизмов: бактерий *Mykobacterium Laticolium* и *Pseudomonas aeruginosa*, грибов *Acsergillus niger*, *Penicilium chrysogenum*, *Penicilium cyclonium* и *Paccilomyces varioti*, дрожжей *Candida tropicalis*.

Микроорганизмы выращивали при температуре 22–25°C в специальном термостате: грибы — в течение 5–7 сут., бактерии — в течение 2–3 сут. Испытания масла М-10 с присадками в среде бактерий проводили на поверхности мясопентонного агара (МПА), в среде грибов — на суслоагаре (СА).

Для проведения испытаний в чашку Петри наливали пи-

тательную среду в количестве 20–25 мл и давали ей застыть, затем на поверхности питательной среды проводили посев микроорганизмов. Для размещения образцов масел без биоцида и с органическими соединениями и выявления зоны угнетения роста микроорганизмов на поверхности застывшей питатель-

Таблица 2

Масло М-10	Концентрация биоцида, % мас.	Диаметр (см) зоны подавления роста микроорганизмов		
		смеси бактерий на МПА	смеси грибов на СА	смеси дрожжей на СА
Без биоцида	0	+	+	+
С модификатом олигомера пропилена	1	+	1,2–1,4	1,5–1,7
	0,5	+	1,0–1,2	1,2–1,4
С пентахлорфенолятом натрия	0,25	+	+	0,6–0,8
	1	1,3	1,4	–
	0,5	0,7	0,7	–

Примечание. Знак + означает обильный рост микроорганизмов вокруг лунки в чашке Петри.

ной среды стерильным сверлом диаметром 10 мм создавали 4–5 лунок глубиной 4–5 мм. Далее чашку Петри помещали в термостат и выдерживали при температуре 29±2°C в течение 2 сут. в случае бактерий и 3–4 сут. в случае грибов.

Эффективность антимикробного действия исследуемого соединения определяли по диаметру зоны угнетения роста микроорганизмов: чем он больше, тем эффективнее антимикробное действие соединения. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Как видно, испытуемый нитрильный модификат не обладает бактерицидными свойствами, но угнетает рост дрожжей и грибов, т. е. обладает фунгицидными свойствами. По эффективности при концентрации 0,5–1% мас. он находится на уровне используемого на практике биоцида — пентахлорфенолята натрия. Исходный олигомер пропилена не проявляет биоцидных свойств.

Таким образом, модификация олигомера пропилена акрилонитрилом путем прививки в исследованных условиях проходит достаточно выражено, судя по снижению ненасыщенности олигомера. Получение олигомеров с нитрильными группами четко подтверждается и при сравнительном анализе их ИК-спектров. Видимо, благодаря наличию функциональных ни-

трильных групп полученные модификаты проявляют биоцидные свойства, в частности антимикробные фунгицидные свойства, в нефтяном смазочном масле М-10, т. е. нитрильные модификаты олигомера пропилена имеют качества биоцидных присадок к маслам.

The process of grafting of acrylonitrile to propylene oligomers was investigated. The modified samples of the oligomer were tested as biocidal additives for M-10 lube oil. It was shown that the nitrile modification products have fungicidal properties.

Key words: *propylene oligomer, acrylonitrile, grafting, modification product, IR spectra of biocidal additives.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фарзалиев В. М., Бабаева Г. Б., Аббасова М. Т. и др. — ХТТМ. — 2009. — № 2. — С. 28–30.
2. Буният-заде И. А., Ахмедов А. Н. — В кн.: Тезисы докладов II Бакинской Международной Мамадалиевской нефтехимической конференции. — Баку, 1996. — С. 74.
3. Гулиев А. М., Агаева М. А., Буният-заде А. А. и др. — В кн.: Научные труды ВНИИОлефин «Мономеры и полупродукты для нефтехимического синтеза». — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. — С. 63–66.
4. Буният-заде И. А. Канд. дис. — Баку, 1990.
5. Абдуллаев Я. Г., Сеидов Н. И., Гусейнова Г. А. и др. — В кн.: Тезисы докладов VI Бакинской Международной конференции по нефтехимии. — Баку, 2005. — С. 104.
6. Сеидов Н. И., Абдуллаев Я. Г., Гусейнова Г. А. и др. — Журнал химических проблем НАН Азербайджана. — 2005. — № 2. — С. 12–17.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) на русском и английском языках и список ключевых слов.

2. Объем статьи не должен превышать 10 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные подписи.

3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.

4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.

5. Графическая информация представляется в черно-белом цвете (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.

6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.

7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.

8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться международной системы единиц СИ.

9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.

10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.

11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

Ф. С. Аль-Хазми, А. А. Аль-Гамди, А. С. Фаидах,
Е. Х. Эль-Моссаями, Ф. М. Аль-Новайзер
King Abdul-Aziz University (Saudi Arabia)

Новый метод получения комплексов наночастиц диоксида титана, сульфида кадмия и диоксида кремния с соединениями 2,2-бипиридина

Проведено сравнение динамики переноса электронов в системе молекула–наночастица и внутримолекулярных комплексах с переносом заряда TiO_2 , SiO_2 и CdS .

Получены комплексы с переносом заряда и внутримолекулярные комплексы с переносом заряда со сверхбыстрым переносом электронов — бипиридин– TiO_2 и бипиридин– SiO_2 . Оба комплекса характеризуются похожими полосами переноса заряда, донорными (бипиридин) и акцепторными (Ti или Si) орбиталями. Электрон локализуется на центрах титана или кремния в комплексе металл–бипиридин, но может быть локализован на других центрах Ti , Si и CdS в наночастицах TiO_2 и SiO_2 . В молекулярном комплексе наблюдается обратная динамика переноса электронов от центров титана к лигандам бипиридина в интервале времени 200 фемтосекунд.

Синтез и очистку систем титан–кадмий–бипиридин (ТКБ) и кремний–кадмий–бипиридин (ККБ) проводили двумя методами: Блоджетт и золь–гель. Синтезированное соединение идентифицировали методами элементного анализа, рентгеновской порошковой дифрактометрии, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой частях спектра. Исследованы оптические свойства образцов.

Ключевые слова: синтез комплексов наночастиц диоксида титана, сульфида кадмия и диоксида кремния с соединениями 2,2-бипиридина, рентгеновская порошковая дифрактометрия.

Полупроводниковые наноматериалы широко исследуют в качестве немолекулярных материалов, проявляющих эффект квантовой [1] и диэлектрической локализации. Повышенные световая активность и фотореакционная способность, также как нелинейные оптические свойства данных веществ обуславливают широкий ряд методов их синтеза. Некоторые частицы могут быть получены химическими методами [2] с образованием новых конфигураций, например пространственной сверхструктуры квантовых точек.

Граничный перенос электронов между наночастицами полупроводника и молекулами адсорбата является фундаментальным процессом, определяющим области применения данных веществ, например преобразование солнечной энергии [3] и наноустройства.

Недавние исследования фотокалалитических светочувствительных наночастиц и тонких пленок диоксида титана подтверждают, что инъекция электронов от прочно адсорбированных красителей в возбужденном состоянии происходит в сверхмалое время [4]. Например, в системе Рудикарбоксібипиридин-2-NCS-2-светочувствительная пленка диоксида титана наблюдается двухфазная быстрая (<100 фемтосекунд) и более медленная (пикосекунды) инъекция электрона [5, 6].

Такое же малое время инъекции электрона наблюдается у сенсibilизированных красителем коллоидных наночастиц диоксида титана [7–11]. Однако время обратного переноса электрона от диоксида титана к красителям находится в пределах от нескольких пикосекунд [12] до миллисекунд

[13, 14]. Кинетика переноса электрона описывается как прямой, так и полиэкспоненциальной зависимостями [15].

В настоящей работе описана новая структура квантовых точек сульфида кадмия, обладающая свойствами сильного электролита, синтезированная из обратной мицеллы с добавлением 2,2'-бипиридина к электронейтральным агентам при температуре 25°C.

Исследование оптических спектров показало, что наночастицы сульфида кадмия погружены в 2,2'-бипиридин. Диаметр наночастиц сульфида кадмия по данным трансмиссионной электронной микроскопии и спектров поглощения составляет 3–5 нм. Смещение σ -связи 2,2'-бипиридина в позиции 2 к поверхности сульфида кадмия, содержащей ионы Cd^{+2} , исследо-

вали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с преобразованием Фурье [16]. Обратный перенос электрона в молекулярном комплексе от титана к лиганду бипиридина происходит в интервале времени 200 фемтосекунд.

Для синтеза использовали 2,2'-бипиридилхлорид, сульфид кадмия, диоксид титана и диоксид кремния, качество которых отвечало требованиям к химическим реактивам, поэтому предварительную очистку не проводили. В качестве растворителей использовали этанол, ацетон, хлороформ, петролейный эфир и метанол.

Предложенный метод синтеза заключается в раздельном приготовлении двух растворов с последующим их смешением в равных количествах. Раствор А готовили следующим образом: 1,83 г сульфида кадмия растворяли в 100 мл дистиллированной воды в присутствии 9,21 г 2,2'-бипиридилхлорида. рН раствора доводили до 7,4, 10 и 11 с помощью 0,1 М раствора гидроксида натрия (0,4 г растворяли в 100 мл дистиллированной воды). Мольное отношение CdS : бипиридин составляло 1:10. В результате формирования многоядерных соединений кадмий-бипиридин образуется белая муть.

Раствор Б готовили следующим образом: 2,63 г диоксида титана суспендировали в 100 мл кислой дистиллированной воды в присутствии 9,21 г 2,2'-бипиридилхлорида. Отношение Ti : бипиридин составляло 1:10.

Затем равные объемы растворов А и Б смешивали, рН полученного раствора доводили до 7,4, 10 и 11 с помощью 0,1 М раствора гидроксида натрия. Раствор перемешивали в течение 4–6 ч при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки. Наблюдаемое при этом появление желто-оранжевой окраски обусловлено формированием на-

ночастиц CdS/TiO₂, защищенных бипиридином.

В другой серии экспериментов осуществляли смешение растворов А и Б в присутствии диоксида кремния в разных концентрациях с последующим регулированием рН. Раствор перемешивали в течение 4–6 ч при 60°C до появления бледной желто-оранжевой окраски.

В процессе синтеза измеряли площадь поверхности по давлению на поверхности с использованием прибора KSV-5000 Langmuir. Перед проведением экспериментов межфазную поверхность очищали капиллярной пипеткой, соединенной с вакуумным насосом.

Раствор приготовленной смеси в хлороформе распределяли на межфазной поверхности с помощью микрошприца объемом 50 мкл. После полного испарения растворителя нанослой сжимался со скоростью 15 мм/мин до определенного давления. Описанный эксперимент повторяли с раствором в присутствии диоксида кремния в различных концентрациях до получения пленки.

Соотношение компонентов Ti : Cd : бипиридин в синтезированных образцах I–III составляло соответственно 1:1:1, 1:2:1, 2:1:1, а компонентов Ti : Cd : бипиридин : Si в образцах IV–VII — соответственно 1:1:0,25, 1:2:1:0,5, 1:2:1:0,75 и 2:1:1:1. Элементный анализ бипиридина дал следующие результаты: C — 41,04/41,83, H — 2,36/2,2, N — 13,29/13,05 (в числителе — вычисленные значения, в знаменателе — экспериментальные).

Рентгеновскую порошковую дифрактометрию проводили на дифрактометре D8 Advanced (Bruker AXS, Германия) при комнатной температуре с использованием монохроматического излучения меди ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье прово-

дили при комнатной температуре в интервале частот 1000–200 см⁻¹ с использованием диска из бромида калия на спектрофотометре Jasco FT-IR 310. Морфологические исследования образцов проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM, Jeol).

Перед проведением рентгеновской порошковой дифрактометрии образцы высушивали на воздухе при температуре 25°C в течение 2 ч. Рентгеновские дифрактограммы приведены на **рис. 1**. Образцы с мольной долей кремния $x \leq 0,1$ характеризуются низкой степенью кристалличности, их пики свидетельствуют о формировании титанатов. Это, в свою очередь, показывает, что титанаты могут образовываться в результате реакции автоприсоединения без прокатки. Было также обнаружено присутствие вторичной фазы Ti/Cd и SiO₂, характеризующейся пиками малой интенсивности. Расширенная дифракционная полоса исследуемых образцов свидетельствует об их наномерной природе. Средний размер кристаллитов двух образцов, вычисленный с использованием формулы Шерера [17], составляет 12 и 43 нм.

Увеличение мольной доли кремния в системе ($x > 0,1$) снижает интенсивность полос титанатов. Образцы становятся почти аморфными, за исключением образца с $x = 0,7$, являющегося кристаллическим со средним размером кристаллитов, равным 50 нм. Это свидетельствует о том, что добавление кремния снижает кристалличность фазы феррита, что обусловлено снижением температуры реакции, которая непосредственно влияет на образование кристаллической фазы и степень ее кристалличности [18] при высокой доле кремния. В таких образцах вторичная фаза также детектируется, несмотря на их малую степень кристаллич-

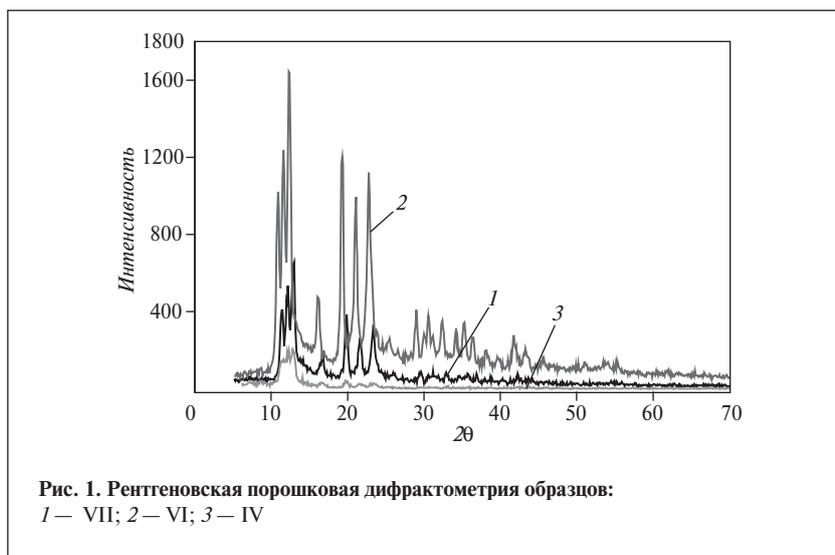


Рис. 1. Рентгеновская порошковая дифрактометрия образцов: 1 – VII; 2 – VI; 3 – IV

Образец	Параметр решетки, Å	D_x , г/см ³	Средний размер кристаллитов, нм	ν_1 , см ⁻¹	ν_2 , см ⁻¹
I	8,3705	5,3736	52	582	398
II	8,3464	5,4520	48	589	400
III	8,3706	5,4676	76	582	398
IV	8,3642	5,5433	66	583	398
V	8,3504	5,6340	54	582	394
VI	8,3704	5,6873	85	581	396
VII	8,3804	5,7874	92	581	396

ности. Мольную долю кремния, равную 0,7, можно считать критической.

Средний размер кристаллитов, постоянные кристаллической решетки, насыпная плотность D_x ферритов, изготовленных методом спекания, приведены в таблице. Видно, что средний размер кристаллитов составляет 40–54 нм, что подтверждает наноразмеры кристаллитов синтезированных титанатов. Из таблицы также видно, что постоянная кристаллической решетки слабо изменяется с увеличением содержания кремния. Этот факт можно объяснить тем, что ионный радиус кремния (0,62 Å) практически равен ионному радиусу титана в октаэдрической решетке (0,645 Å). Следовательно, частичное замещение решетки вызывает лишь малые изменения постоянной решетки.

По результатам рентгеновской дифрактометрии можно вычис-

лить плотность D_x образцов по формуле

$$D_x = ZM/Na^3,$$

где Z — число молекул в ячейке ($Z=8$); M — молекулярная масса; N — число Авогадро; a^3 — объем элементарной ячейки [19].

Насыпная плотность ферритов предсказуемо возрастает с увеличением содержания кремния, поскольку атом кремния тяжелее атома кадмия при практически таком же размере. Как показывают данные рентгеновской порошковой дифрактометрии, наноразмерные титанаты Ti/Cd, замещенные кремнием, синтезируемые обычными методами с последующей тепловой обработкой при высокой температуре, были полностью сформированы при 70°C.

На рис. 2 приведены результаты ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье прокаленных при 700°C образцов в интервале

частот 1000–200 см⁻¹. Высокие широкие пики, характерные для связи металл–кислород, присутствуют на спектрах всех шпинелей и ферритов. В работе [19] пик ν_1 в области ~600 см⁻¹ отнесен к истинным вибрационным колебаниям тетраэдрических металл-кислородных комплексов, а пик ν_2 в области ~400 см⁻¹ — к истинным вибрационным колебаниям октаэдрических металл-кислородных комплексов.

Из таблицы видно, что значения ν_1 и ν_2 лишь немного изменяются при введении в образцы кремния. Таким образом, результаты рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье показали, что введение кремния в систему Ti/Cd не оказывает значительного влияния на ее структурные свойства, что объясняется близкими значениями ионных радиусов титана и кремния.

Перенос электрона от иона металла к циклам бипиридина приводит к тому, что мостиковые связи становятся погуженными

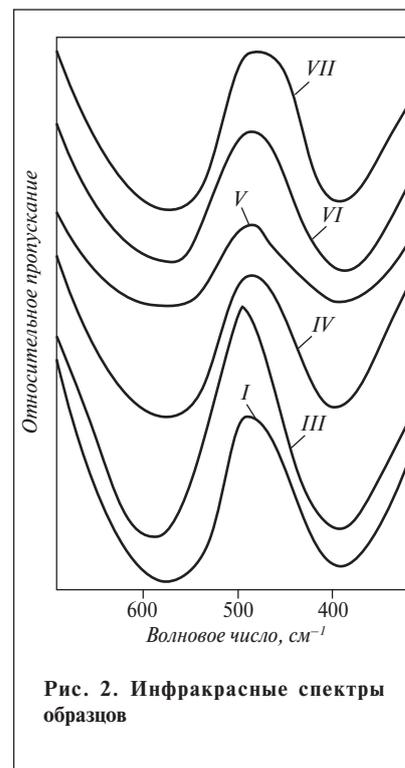


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов

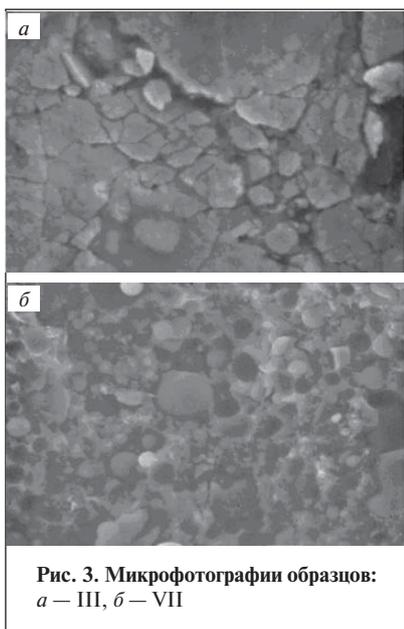


Рис. 3. Микрофотографии образцов: а — III, б — VII

в пространственную структуру и не могут свободно перемещаться. Вектор цепи перемещается линейно с образованием наночастиц. Кремний ускоряет высыхание образцов и улучшает плотность сшивки и пространственную структуру закрытых наночастиц размером 50–70 нм.

На рис. 3, а и б приведены микрофотографии образцов соответственно III и VII, полученные с помощью электронного микроскопа. Видно, что внешний вид образцов определяется содержанием в нем кремния. На рис. 3, а видны кластеры фазы

бипиридина и промежуточное пространство. Из рис. 3, б видно, что перераспределение фаз более равномерное, а размер кластеров меньше, что свидетельствует о том, что кремний улучшает структуру наночастиц.

В работах [20, 21] исследованы оптические свойства ряда полупроводников, ширина их запрещенной энергетической зоны и поглощение света различными фазами материала. Тонкая пленка бипиридина при температуре 300 К имеет желтый цвет. Спектральную зависимость коэффициента светопропускания пленки от длины волны исследовали при комнатной температуре. При большой (1,3 мкм) толщине пленки светопропускание низкое. Однако оно растет с увеличением длины волны, достигая максимума в инфракрасном спектре. В целом, светопропускание изменяется в пределах 20–40%. Это обеспечивает возможность применения пленок из исследуемых материалов для остекления в регионах с холодным климатом. Светопоглощение снижается по экспоненте с увеличением длины волны. В ультрафиолетовом спектре светопоглощение максимально.

Зависимость коэффициента α светопоглощения пленки от

энергии фотона при прямом переходе может быть выражена уравнением

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2},$$

где h — постоянная Планка; ν — частота; E_g — полоса пропускания пленки, получаемая экстраполяцией графика зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ до значения $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [22].

Для образцов I–VII E_g составляет соответственно 2,85, 2,89, 2,96, 3,34, 3,65, 3,86 и 4,02 эВ.

В заключение можно сделать следующие выводы:

- постоянная кристаллической решетки приготовленных методом золь–гель соединений $\text{Cd}_{0,5}\text{Ti}_{0,25}\text{Si}_{0,25}$ бипиридин_{2-x} ($0 \leq x \leq 1$) лишь немного изменяется с повышением содержания кремния, при этом плотность образцов увеличивается;
- при мольной доле кремния более 0,5 ионы кремния увеличивают полосу пропускания пленки;
- с увеличением содержания кремния оптические свойства ухудшаются в связи с усложнением перехода электронов;
- данные порошковой рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии показали, что размер частиц возрастает с увеличением мольной доли кремния.

The dynamics of electron transfer in the molecule–nanoparticle system and charge-transfer intramolecular complexes of TiO_2 , SiO_2 , and CdS were compared. Charge-transfer complexes and intramolecular charge-transfer complexes with superfast electron transfer – bipyridine– TiO_2 and bipyridine – SiO_2 – were obtained. Both complexes are characterized by similar charge transfer bands and donor (bipyridine) and acceptor (Ti or Si) orbitals. The electron is localized on titanium or silicon sites in the metal – bipyridine complex but can be localized on other Ti, Si, and CdS sites in TiO_2 and SiO_2 nanoparticles. The reverse dynamics of electron transfer from titanium sites to bipyridine ligands in the time interval of 200 fs is observed in the molecular complex.

Titanium–cadmium–bipyridine (TCB) and silicon–cadmium–bipyridine (SCGB) systems were synthesized and purified by two methods: Blodgett and sol–gel. The synthesized compound was identified by elemental analysis, X-ray powder diffractometry, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and spectrophotometry in the ultraviolet and visible regions of the spectrum.

The optical properties of the samples were investigated.

Key words: synthesis of titanium dioxide, cadmium sulfide, and silicon dioxide nanoparticles capped with 2,2-bipyridine compounds, X-ray powder diffractometry.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brus L. J. — Phys. Chem. — 1986. — V. 90. — P. 2555.
2. Lewin M., Carlesso N., Tung C. et al. — Nature Biotech. — 2000. — V. 18. — P. 410–414.
3. Zou. B., Xiao L., Li. J. — Appl. Phys. Letter. — 1991. — V. 59. — P. 1826.

4. *Deng L., Zhang Li. M., Lu Y. Z. et al.* — Chem. Lett. — V. 97. — N. 6. — P. 483.
5. *Nazeeuddin M. K., Kay A., Rodicio I. et al.* — J. Am. Chem. Soc. — 1993. — V. 115. — P. 6382.
6. *Serpone N.* — Res. Chem. Intersect. — 1994. — V. 20. — P. 953.
7. *Asbury J. B., Hao F., Wang Y. et al.* — J. Phys. Chem. — 2001. — V. 105. — P. 4545.
8. *Kalloinen J., Banko O., Sundstrom V. et al.* — Ibid. — 2002. — V. 106. — P. 4396.
9. *Hao F., Anderson N. A., Asbury B. et al.* — Ibid. — V. 106. — P. 10191.
10. *Tachibana Y., Haque S. A., Mercer I. P. et al.* — Ibid. — 2000. — V. 104. — P. 1198.
11. *Haque S. A., Tachibana Y., Willis R. L. et al.* — Ibid. — V. 104. — P. 538.
12. *Heimer T. A., Heilweil B., Bignozzi C. A. et al.* — Ibid. — V. 104. — P. 4256.
13. *Ghosh H. N., Asbury J. B., Weng Y. et al.* — Ibid. — 1998. — V. 102. — P. 10208.
14. *Ghosh H. N., Asbury J. B., Lian T. I.* — Ibid. — V. 102. — P. 6482.
15. *Liu O., Fessenden R. W., Hug O. L. et al.* — Ibid. — 1997. — V. 101. — P. 2583.
16. *Haque S. A., Tachibana Y., Kiug D. R. et al.* — Ibid. — 1998. — V. 102. — P. 1745.
17. *Murray C. W., Kagrín C. R., Rawendi M. G.* — Science. — 1995. — V. 27. — P. 1335.
18. *Culity B. D.* Elements of X-Ray Diffraction. V. 99. — MA: Addison-Wesley, Reading, 1967.
19. *Costa A., Diniz A., Melo A. et al.* — J. Magn. Mater. — 2008. — V. 320. — P. 742.
20. Material Chemistry and Physics. — 1997. — V. 47. — P. 31–36.
21. *Ndukwe I. C.* — Nig. Journal of Physics. — 1998. — V. 10. — P. 7–11.
22. *Ezema F. I., Okeke C. E.* — Greenwich Journal of Science and Technology. — 2003. — V. 3, 2. — P. 90–109.

Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приведен обширный справочный материал по их физико-химическим и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 464 с.

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Изложены основные гипотезы происхождения нефти.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 288 с.

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга является практическим руководством и для нефтесбытовых предприятий, и для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также будет полезна широкому кругу инженерно-технических работников, аспирантам и студентам вузов и техникумов.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.

А. Аль-Оваис, Е. Х. Эль-Моссалями, М. А. Шах, Х. М. Арафа
King Saud University, King Abdul-Aziz University, Tabuk University (Saudi Arabia)

Получение наноигол гидроксида магния

Наноиглы гидроксида магния диаметром 40–60 нм и длиной более 650 нм получали при взаимодействии магниевой фольги с деионизированной водой при температуре 110°C в течение 3 ч без применения поверхностно-активных веществ.

Методом рентгеновского рассеяния показано, что полученные наноиглы имеют правильную гексагональную структуру. Морфологическими исследованиями с использованием сканирующей электронной микроскопии показано, что наноиглы характеризуются более высокой плотностью по сравнению с субстратом.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения исследованы структурные характеристики наноигол.

Преимуществами данного метода получения наноигол являются простота, гибкость и высокая экономическая эффективность. Процесс может быть легко реализован в промышленности.

Ключевые слова: деионизированная вода, магниевая фольга, быстрый синтез, наноиглы, структурные характеристики.

Гидроксид магния является нетоксичным, не коррозионно-агрессивным, термически стабильным и безопасным для окружающей среды огнезащитным средством. В пламени происходит его эндотермическая дегидратация и подавление образования дыма. Большой интерес представляет возможность применения порошка гидроксида магния в качестве огнезащитных добавок к термопластикам [1, 2]. Кроме того, гидроксид магния используется как нейтрализатор при очистке кислых сточных вод и газов, загрязненных оксидами серы, а также как вспомогательный антацидный компонент лекарственных препаратов [3]. Гидроксид магния можно использовать в качестве сырья для синтеза оксида магния.

Синтез наноструктур гидроксида магния со специфическими морфологическими свойствами в последнее время привлекает большое внимание благодаря возможности их применения в электронике, катализе, получении керамики, наноструктурных композиций огнезащитных средств, не содержащих галогенов [4]. Одномерные наноматериалы характеризуются высокими

оптическими и механическими свойствами, обеспечивающими возможность их использования в наноустройствах.

Для синтеза одномерных наноматериалов используют разные методы выращивания кристаллов: пар—жидкость—кристалл [5], лазерную абляцию [6], замещения шаблонов [7] и другие методы [8]. Однако эти методы зачастую требуют специфических условий, дорогих шаблонов, длительного времени синтеза и сложного оборудования. Поэтому представляет интерес поиск нового простого метода получения одномерных наноматериалов.

Гидроксиды металлов и слоистые двойные гидроксиды, основная слоевая единица которых имеет гексагональную структуру, можно получить одномерным ростом. Например, звукохимическим методом можно синтезировать волокнистые нити гидроксида никеля [9]. Химическими методами можно получить одномерные наностержни α -Mg(OH)₂ (брусита) с помощью этилендиамина [10] и гидротальцита осаждением при переменном pH [11]. В работе [12] исследована возможность получения наностержней β -Co(OH)₂ в процессе

контролируемого осаждения в растворе этилендиамина.

Таким образом, большая часть рассмотренных методов требует использования экологически опасных, токсичных веществ, плохо разлагающихся в окружающей среде. Экологически безопасные методы синтеза требуют применения альтернативных растворителей: ионных жидкостей и воды. Вода является привлекательным растворителем, поскольку она дешева, не представляет опасности для окружающей среды и характеризуется значительными преимуществами, особенно в сверхкритических условиях [13]. В предыдущих работах [14] нами получены нанохлопья оксида магния посредством изменения продолжительности и температуры реакции. В настоящей работе продолжительность и время реакции поддерживали постоянными.

В данной работе предлагается быстрый и простой метод получения наноигол гидроксида магния в воде при температуре 110°C без использования поверхностно-активных веществ. Реакцию осуществляют в течение 3 ч. В отличие от дугового разряда, требующего применения инертной атмосферы высокой чистоты и дорогого обо-

рудования [15], настоящий метод может быть осуществлен с помощью несложного оборудования. Цель данной работы — быстрое экономически эффективное получение наноструктур гидроксида магния без применения добавок.

Магниевую фольгу (Ranbaxy Chemicals) использовали без предварительной подготовки и очистки. Деионизированную воду получали в лаборатории. Синтезы проводили в закрытом цилиндрическом сосуде емкостью 50 мл, изготовленном из нержавеющей стали, покрытой тефлоном.

Перед проведением синтеза 3 мг магниевой фольги помещали в стеклянную вилу, содержащую 30 мл деионизированной воды, после чего смесь диспергировали ультразвуком в течение 10 мин. Затем смесь помещали в стальной сосуд, покрытый тефлоном, и выдерживали в печи при температуре 110°C в течение 3 ч. После этого сосуд охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Реакционную смесь центрифугировали для отделения осадочного материала, который промывали деионизированной водой. После высушивания на воздухе получали белый порошок, не требующий дальнейшей обработки.

Фазовую структуру и чистоту полученных образцов исследовали методом рентгеновского рассеяния на дифрактометре Philips (X'Pert PRO PW-3710) с регулированием диапазона от 10 до 80° с использованием излучения меди ($\lambda = 0,15141$ нм) при 40 кВт и 30 мА. Морфологические характеристики продукта исследовали с помощью автоэлектронной сканирующей микроскопии на приборе LEO-1530VP и энергодисперсионном рентгеноспектрометре Gensis. Трансмиссионную электронную микроскопию проводили на приборе JEM-2100F (Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Спектры фотолуминесценции регистрировали

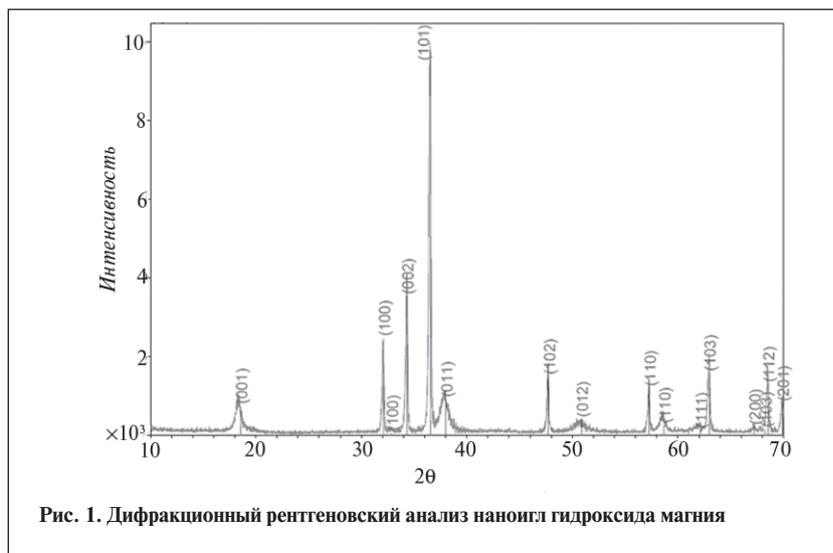


Рис. 1. Дифракционный рентгеновский анализ наноигл гидроксида магния

на спектрометре Перкин-Эльмер, модель LS55.

Результаты дифракционного рентгеновского анализа синтезированных образцов приведены на **рис. 1**, на котором различимы полосы 001, 101, 102, 110, 103 и 112, характерные для гидроксида магния. Полученный в процессе эксперимента образец по своим характеристикам соответствует стандартному образцу гидроксида магния. Кристаллическая фаза полученного образца является гексагональной, группа симметрии кристаллической решетки — $R\bar{3}m1$, параметры кристаллической решетки образца — $a = 3,1442$ Å, $c = 4,777$ Å близки установленным Международным центром дифракционных стандартов N 45-0946. Относительно широкие полосы свидетельствуют о высокой степени кристалличности образца.

Полученный образец отличается от гидроксида магния, синтезируемого традиционным звукохимическим методом, позволяющим получить после осаждения только аморфную фазу. Термообработка при 400°C обычно вызывает увеличение степени кристалличности [16].

Таким образом, предложенный метод является мягкой альтернативой термической обработке,

применяемой для ускорения кристаллизации. Тот факт, что в низком диапазоне 1–10° различные пики не обнаружены, свидетельствует о наличии аморфной фазы. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [17]. По сравнению с предшествующими исследованиями, температура и продолжительность предложенного нами синтеза намного меньше, а результаты — значительно лучше.

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью электронного микроскопа, при этом твердый образец помещали на проводящую смолу. На **рис. 2**, *a* и *b* приведены микрофотографии образца при малом и большом увеличении. Средний диаметр наноигл составляет 50 ± 10 нм, длина — несколько микрометров. Микроструктуру образцов исследовали методом трансмиссионной электронной микроскопии, результаты которой приведены на **рис. 3**. Видно, что синтезированный продукт характеризуется морфологией наноигл, средний диаметр которых составляет 50 нм. Согласно данным трансмиссионной электронной микроскопии, предложенный метод синтеза успешно решает проблему агломерации.

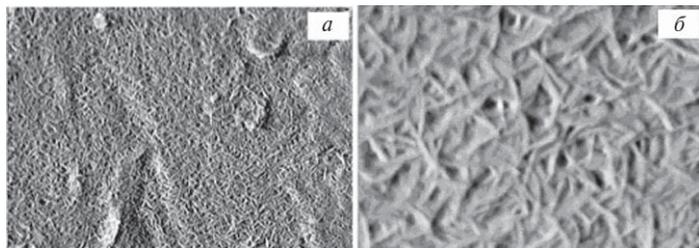


Рис. 2. Микрофотографии наноигол, полученные при малом (а) и большом (б) увеличении

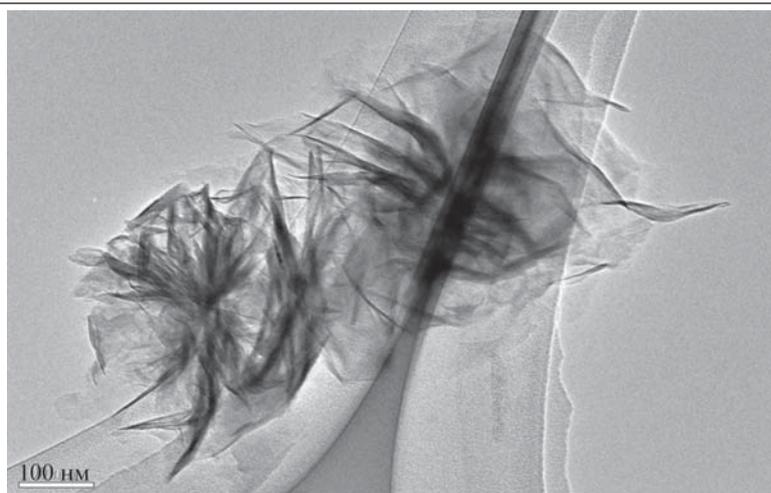


Рис. 3. Микрофотография наноигол, полученная методом трансмиссионной электронной микроскопии

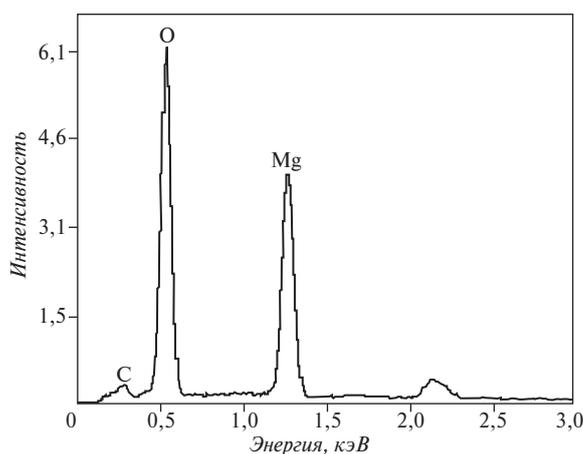


Рис. 4. Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ полученных наноигол

Для определения состава образцов проводили энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (рис. 4). На спектрах обнаружены только пики магния и кислорода, что еще раз под-

тверждает чистоту полученных наноигол.

Процесс получения наноигол протекает по реакции:



В процессе реакции ионы магния при комнатной температуре реагируют с водой с образованием коллоида гидроксида магния. Поскольку в эксперименте использовали чистую магниевую фольгу, вероятность загрязнения продукта нитратами и карбонатами отсутствует. Вначале при повышенной температуре концентрация гидроксида магния увеличивается, и при достижении критического значения образуются ядра гидроксида магния. Повышенная температура и давление являются ключевыми факторами, кинетически способствующими образованию ядер гидроксида магния. В предыдущих исследованиях [18] применяли гидротермический гидролиз с образованием гидроксида магния и последующим термическим разложением, приводящим к получению наностержней оксида магния.

По причине высоких температуры и давления в автоклаве при гидротермической обработке могут быть реализованы принципиально иные механизмы реакции и последовательность стадий формирования продукта. При высокой температуре образуется пар, определяющий гидростатическое давление, которое, в свою очередь, оказывает сильное воздействие на микроструктуру гидроксида магния. Гидростатическое давление при гидротермической обработке, проводимой при температуре 110°C, может достигать 0,6 МПа.

Таким образом, можно заключить, что при осуществлении синтеза в автоклаве температура оказывает значительное влияние на скорость и механизм реакции, а также на морфологию продукта. Предложенный метод синтеза отличается высокой эффективностью и может применяться и для получения других наноматериалов на основе гидроксидов металлов.

Magnesium hydroxide nanoneedles 40–60 nm in diameter and more than 650 nm long were obtained in reacting magnesium foil with deionized water at the temperature of 110°C for 3 h without using any surfactants. X-ray scattering showed that the nanoneedles obtained have a regular hexagonal study. Morphological studies using scanning electron microscopy showed that the nanoneedles are characterized by higher density than the substrate. The structural characteristics of the nanoneedles were investigated by high-resolution transmission electron microscopy. Simplicity, flexibility, and high economic effectiveness are advantages of this method of obtaining nanoneedles. The process can easily be implemented in industry.

Key words: *deionized water, magnesium foil, fast synthesis, nanoneedles, structural characteristics.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shah M. A., Ahmad T.* Principles of Nanoscience and Nanotechnology. — New Dehli: Narooosa Publishing House, 2010.
2. *Wu H. Q., Shao M. W., Gu J. S. et al.* — Mater. Lett. — 2004. — V. 58. — P. 2116.
3. *Kang J., Schwendeman P.* — Biomaterials. — 2002. — V. 23. — P. 239.
4. *Xie Y., Huang J., Liu B. et al.* — Adv. Mater. — 2000. — V. 12. — P. 1523.
5. *Song J. H., Messer B., Kind H. et al.* — J. Am. Chem. Soc. — 2001. — V. 123. — P. 9714.
6. *Chen C. C., Yeh C. C.* — Adv. Mater. — 2000. — V. 12. — P. 738.
7. *Duan X., Lieber C. M.* — J. Am. Chem. Soc. — 2000. — V. 122. — P. 188.
8. *Kwan S., Kim F., Akana J. et al.* — Chem. Commun. — 2001. — V. 447.
9. *Pen Z. W., Dai Z. R., Wang Z. L.* — Science. — 2001. — V. 291. — P. 1947.
10. *Yu J. P. K.* — Nano Lett. — 2001. — V. 1. — P. 263.
11. *Yun S. K., Pinnavaia J.* — J. Chem. Mater. — 1995. — V. 7. — P. 348.
12. *Sampanthar J. T., Zeng H. C.* — J. Am. Chem. Soc. — 2002. — V. 124. — P. 6668
13. *Verianshyah B., Park T. J., Lim J. S. et al.* — J. Solid S. Fluids. — 2005. — V. 34. — P. 51.
14. *Shah M. A., Ahsanulhaq Q.* — J. Alloys and Comp. — 2009. — V. 482. — P. 548–552.
15. *Hu J., Odam T. W., Lieber C. M.* — Acc. Chem. Res. — 1999. — V. 32. — P. 435.
16. *Alavi M. M., Morsali A.* — Ultrasonic Sonochemistry. — 2010. — V. 17. — P. 441.
17. *Zhao Y., Li F., Evans D.* — Chem. of Mater. — 2002. — V. 14. — P. 4286–4291.
18. *Li Y., Sui M., Ding Y. et al.* — Adv. Mater. — 2000. — V. 12. — P. 818.

Вниманию специалистов!

Т. Н. Митусова, Е. В. Полина, М. В. Калинина

СОВРЕМЕННЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА И ПРИСАДКИ К НИМ

В книге рассмотрены современные и перспективные требования к качеству дизельных топлив. Особое внимание уделено смазывающей способности дизельных топлив, методам ее оценки и способам улучшения.

Представлены экспериментальные данные влияния физико-химических показателей качества дизельных топлив на эффективность противоизносных присадок. Рассмотрены вопросы совместимости этих присадок с маслами и присадками различного функционального назначения.

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 64 с.

В. А. Казарян

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В книге рассмотрены методы исследования и конструкции приборов для измерения плотности, вязкости и теплопроводности газов и жидкостей в широком диапазоне давлений и температур. Приводится обширный справочный материал по теплофизическим свойствам индивидуальных углеводородов, газовых конденсатов и их фракций.

Книга интересна инженерно-техническим работникам научно-исследовательских институтов и проектных организаций нефтегазовой отрасли.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 448 с.

Т. К. Ветрова, В. А. Морозов, В. А. Дорогочинская,
О. В. Сысоева, Б. П. Тонконогов

ТНК-ВР,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Улучшение экологических свойств товарного мазута

Основными источниками сероводорода в товарном мазуте, на содержание которого в России и за рубежом введены жесткие ограничения, являются вторичные процессы, в частности висбрекинг. Снижение содержания сероводорода в мазуте возможно путем использования специальных реагентов — поглотителей сероводорода: водорастворимых для светлых нефтепродуктов и нефтерастворимых для темных.

Рассмотрены проблемы, связанные с применением нефтерастворимых поглотителей.

Ключевые слова: товарный мазут, содержание сероводорода, поглотители сероводорода.

В структуре российского экспорта нефтепродуктов доля мазута неуклонно растет при снижении доли основных видов светлых нефтепродуктов. В табл. 1 приведены статистические данные Федеральной таможенной службы об объемах экспорта мазута в 2007–2009 гг. в периоды с января по октябрь.

В 2007 г. странами — импортерами мазута впервые было наложено ограничение на содержание в нем сероводорода — не более 2 млн⁻¹. Производимый в России на разных нефтеперерабатывающих предприятиях мазут содержит в основном от 5 до 100 млн⁻¹ сероводорода. При операциях слива—налива и транспортировке из товарного мазута выделяется растворенный в нем сероводород, что создает угрозу для сотрудников терминалов, портов, нефтебаз и для окружающей среды в целом.

Как показывают исследования, наличие 1 млн⁻¹ сероводорода в топочном мазуте может означать его содержание в газовой фазе внутри герметичной цистерны уже на уровне 80–400 млн⁻¹. При транспортировке и хранении мазута содержание даже 2 млн⁻¹ сероводорода является существенным. Например, при

таком содержании сероводорода в мазуте его содержание в автомобильной цистерне объемом 25 тыс. л может достигать 0,045 кг, в железнодорожной цистерне — уже 0,22 кг, а в резервуаре объемом 50 тыс. м³ — 90 кг.

С 1 января 2009 г., согласно п. 18 Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», топочный мазут не должен содержать сероводорода и летучих меркаптанов. Аналогичное требование введено и в ГОСТ 10585–99 «Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия».

Наличие сероводорода в товарном мазуте обусловлено его содержанием в перерабатываемых нефтях, а также образованием сероводорода и меркаптанов в процессе термического разложения различных сероорганических соединений при температурах,

близких к 200°С и выше. При атмосферной перегонке нефти сырье подогревают до 360°С, процесс висбрекинга проводят при температурах 430–500°С, а процесс каталитического крекинга — при 450–530°С. Следовательно, избежать появления сероводорода в мазуте невозможно без принятия дополнительных технологических мер.

В табл. 2 приведены характерные для большей части отечественных НПЗ средние статистические данные за 2007–2009 гг. о содержании серы и сероводорода в основных компонентах, вовлекаемых в товарный мазут, полученный из западносибирской нефти. Эти данные отражают основную закономерность: наибольшее содержание сероводорода наблюдается в остатках вторичных процессов. Остаток висбрекинга, имеющий наибольшую плотность, характеризуется также самым высоким содержанием сероводорода.

Таблица 1

Январь—октябрь	Экспорт мазута, тыс. т		
	всего	в страны	
		дальнего зарубежья	СНГ
2007 г.	45 782,9	44 638,1	1 144,8
2008 г.	50 709,2	49 116,6	1 592,6
2009 г.	52 969,6	52 412,4	557,2

Таблица 2

Компонент	Доля в товарном мазуте, % мас.	Содержание в компоненте	
		серы, % мас.	сероводорода, млн ⁻¹
Дизельное топливо прямогонное	До 5	1,05	1,4
Легкий газойль каталитического крекинга	До 10	2,40	62,9–67,2
Тяжелый газойль каталитического крекинга	До 5	2,84	68,8–70,3
Остаток висбрекинга	До 30	2,8	73,3–146,7
Мазут прямогонный	До 35	2,78	20,11– 32,2
Асфальт	До 8	3,65	Отс.
Отгон битумной установки	До 0,2	2,58	Отс.
Экстракты селективной очистки	До 8	2,63	Отс.

Практически на всех НПЗ России проводятся работы по снижению содержания сероводорода в мазуте. Основное направление этих работ — использование специальных реагентов, являющихся поглотителями сероводорода. В мировой практике широко применяют поглотители двух основных типов: водорастворимые для светлых нефтепродуктов и нерастворимые для темных. Однако на отечественных НПЗ их применение с высокой эффективностью сдерживается отсутствием достаточного практического опыта.

В числе первых применять поглотители сероводорода при производстве товарного мазута начало в 2007 г. ЗАО «РНПК».

При применении нерастворимых поглотителей выявлен ряд серьезных проблем:

- отсутствие теоретических основ химизма и механизма воздействия применяемых поглотителей, а также научно-исследовательской базы для разработки их рецептур и технологии применения;

- недостаточная изученность технологических условий введения и смешивания поглотителей сероводорода, влияния температурных и других факторов, в частности существование некоторых ограничений температуры ввода (до 130–140 °С) поглотителей сероводорода в тяжелые остатки процессов вторичной переработки поглотителей при повышенных температурах;

- наличие в составе некоторых поглотителей сероводорода в качестве основного компонента высокотоксичных веществ (метанола, формальдегида и др.), которые не вступают в реакцию связывания соединений серы и при неудовлетворительном перемешивании представляют серьезную угрозу здоровью персонала при сливо-наливных операциях.

Кроме того, отсутствуют эффективные проектные решения по использованию в узлах ввода поглотителей сероводорода перемешивающих устройств.

Достаточно сложной проблемой является также получение

данных для оценки эффективности поглотителей сероводорода и выбора оптимального варианта, что обусловлено рядом причин:

- лабораторное тестирование не всегда дает достоверную информацию о действительной эффективности поглотителя;
- уровень эффективности некоторых поглотителей недостаточно стабилен;
- оценка реальной эффективности поглотителей сероводорода возможна только по результатам производственных испытаний в укрупненном масштабе, что связано с большими затратами;
- отсутствуют методы, моделирующие испытания на действующих установках с использованием товарного мазута.

Следует отметить, что влияние поглотителей сероводорода на свойства товарного мазута мало изучено. Производственные испытания поглотителей выявили их негативное влияние на такой показатель, как наличие водорастворимых кислот и щелочей (требование ГОСТ 10585–99 — их отсутствие). Этот показатель при использовании как метанолсодержащих, так и триазиновых поглотителей ухудшается.

Практический опыт применения поглотителей сероводорода невелик, но он позволяет сделать основной вывод: для эффективного использования поглотителей необходимо создать оптимальную физико-химическую систему взаимодействия их активных компонентов с соединениями серы, содержащимися в компонентах товарных мазутов.

Secondary processes, visbreaking in particular, are the basic sources of hydrogen sulfide in commercial residual fuel oil, whose content is subject to stiff restrictions in Russia and abroad. The hydrogen sulfide content in residual fuel can be reduced by using special reagents — hydrogen sulfide sorbents: water-soluble for light petroleum products and crude oil-soluble for dark products. The problems related to use of oil-soluble sorbents are examined.

Key words: commercial residual fuel oil, hydrogen sulfide content, hydrogen sulfide sorbents.

Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковикова, Д. Р. Шпербер
Кубанский государственный технологический университет,
ООО «ЭЗИП»

Источники образования нефтешламов и методы их утилизации

Рассмотрены источники образования нефтешламов. Получены экспериментальные данные о количестве отходов, образующихся при хранении нефти, мазута, а также на очистных сооружениях. Проанализированы основные способы утилизации этих отходов.

Ключевые слова: нефтешлам нефтяных резервуаров, очистные сооружения, шламонакопитель, замазученные пески, замазученные грунты.

Для удовлетворения потребностей человечества ежегодно извлекается до 30 млрд. т полезных ископаемых, при этом перемещается 100–150 млрд. т земных недр. При последующей переработке значительная часть извлекаемых ископаемых не входит в состав товарных продуктов, образуя отходы [1], создающие проблемы при складировании, захоронении, защите окружающей среды [2].

При рассмотрении проблемы нефтеотходов необходимо изучение источников их образования, методов утилизации и переработки. Рассмотрим виды стоков и отходов нефтеперерабатывающих производств.

Нефтешлам нефтяных резервуаров образуется при расслаивании нефти и оседании на дно резервуара нефтяных осадков. Нефтешлам нефтяных резервуаров имеет пастообразное агрегатное состояние. Согласно проектным нормам (ВНТП 81–85), производственный запас при снабжении завода по нефтепроводу должен составлять 3 сут. Состав и характеристики нефтяных осадков зависят от свойств нефти.

Для определения количества осадка, образующегося в резервуаре в процессе хранения нефти, был освобожден резервуар объемом 5000 м³. Дно было зачищено до металлического блеска, про-

изведено антикоррозийное покрытие внутренней поверхности. Затем в течение 10 лет резервуар непрерывно эксплуатировали. После вскрытия резервуара, пропарки, дренирования воды произвели выемку отложений на дне резервуара и определили их массу путем взвешивания каждой машины на электронных весах. Масса осадка составила 61 т. Согласно данным производственного отдела, за 10 лет через резервуар прошло 4 033 333 т нефти. Таким образом, количество донных отложений на 1 т нефти составило 14,5 г или 0,00145%.

Нефтешламы мазутных резервуаров образуются при хранении мазута. По способу производства различают мазуты прямогонного и деструктивного происхождения [3]. Нефтешлам, образующийся при хранении прямогонного мазута, имеет пастообразное агрегатное состояние.

Для определения количества осадков, образующихся в резервуаре при хранении мазута, был освобожден резервуар объемом 10 000 м³. Дно было зачищено до металлического блеска, произведено антикоррозийное покрытие внутренней поверхности. Затем в течение 11 лет резервуар непрерывно эксплуатировали. После вскрытия резервуара, пропарки, дренирования воды произвели выемку отложений на дне резер-

вуара и определили их массу путем взвешивания каждой машины на электронных весах. Масса осадка составила 147 т. Согласно данным производственного отдела, за 11 лет через резервуар прошло 4 680 000 т мазута. Таким образом, количество донных отложений на 1 т прямогонного мазута составило 31,4 г или 0,00314%.

Нефтешламы очистных сооружений образуются в процессе очистки воды от нефти, нефтепродуктов и механических примесей. Эти нефтешламы имеют пастообразное агрегатное состояние и черный цвет. Нефть и нефтепродукты в загрязненной воде находятся в виде плавающей на поверхности нефтяной пленки, эмульгированных нефтепродуктов, осевших на дно тяжелых фракций. В процессе очистки воды нефтепродукт вместе с нефтешламом поступает в металлические резервуары, где при температуре 60–70°С происходит разделение смеси под действием гравитации на нефтепродукт, воду и нефтешлам. Технологи и операторы очистных сооружений часто называют этот вид отходов нефтегрязью.

По данным группы учета одного нефтеперерабатывающего завода, количество образующейся на 1 т переработанной нефти нефтегрязи составляет примерно 0,5–1 кг.

Нефтешламы из шламонакопителей. Шламонакопители НПЗ представляют собой открытые площадки, углубленные на 2–4 м. Дно и стенки шламонакопителей выполняются из глины и иногда укрепляются речным камнем. Шламонакопители подвержены действию атмосферных осадков, так как не имеют над собой кровель. Точных оценок количества нефтешламов на нефтеперерабатывающих заводах Федеральной служба государственной статистики предоставить не может.

Шламонакопители служат для складирования шламов, образующихся при зачистке емкостного оборудования, территории от пролитых нефтепродуктов и др. Нефтешламы шламонакопителей представляют собой многокомпонентные смеси, в состав которых входят различные отходы нефтепереработки с разными влажностью, вязкостью и температурами выкипания. В типичном шламонакопителе формируется широкий спектр нефтеотходов, классифицируемых как жидкие и твердые. Первые представляют собой водонефтяную эмульсию. Анализ проб воздуха над шламонакопителем показал отсутствие в нем сероводорода и меркаптановой серы.

Замазученные пески образуются при ликвидации проливов на эстакадах налива и слива нефти и нефтепродуктов, зачистке технологического оборудования. По составу замазученные пески однообразны и представляют собой гетерофазные системы, состоящие из нефтепродуктов и минеральной части (песок), отношение которых варьируется в широких пределах. Содержание в замазученных песках влаги невелико.

Замазученные грунты образуются при ликвидации аварийных ситуаций на трубопроводах, зачистке технологического оборудования, демонтаже резервуаров

и др. Значительное количество замазученных грунтов образуется при ликвидации проливов в резервуарных парках, не имеющих бетонированной системы канализации. По составу замазученные грунты чрезвычайно разнообразны и представляют собой сложные гетерофазные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральной части: песка, глины, почвы и др., соотношение которых варьируется в очень широких пределах. Кроме того, они могут содержать соли щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, которые могут увеличивать токсичность данных отходов.

Отработанная щелочь. В связи с ужесточением требований к качеству нефтепродуктов и повышением доли перерабатываемых высокосернистых нефтей увеличивается количество отработанных растворов щелочи, содержащих соединения серы. На НПЗ для снижения содержания соединений серы в прямогонной бензиновой фракции применяют 15%-ный раствор щелочи. Отработанная щелочь, в которой содержится менее 1% гидроксида натрия, накапливается в емкостях и утилизируется путем подкачки в нефть или направляется в заводскую канализацию.

Для определения наличия свободной щелочи в отработанном растворе использовали 10%-ный раствор хлорида бария, при добавлении которого образовались белые хлопья. На рентгеновском дифрактометре XRD–7000 фирмы «Shimadzu» было установлено, что белые хлопья — это карбонат бария. По-видимому, кроме поглощения соединений серы щелочь поглощает и диоксид углерода с образованием карбоната натрия.

Между тем, отработанная щелочь является ценным сырьем для органического синтеза. Нами было установлено, что она содержит сульфид и гидросульфид

натрия, метилмеркаптит натрия, меркаптаны, дисульфиды, олефины строения $R_1(R_2)=R$, $R=R'$, где R , R' — соответственно C_1-C_3 и C_1-C_{12} .

Выбор способа обезвреживания и утилизации нефтешламов обусловлен содержанием в них нефтепродуктов. Все известные технологии переработки нефтяных шламов можно разделить на термические, химические, биологические и физико-химические.

Термические методы утилизации нефтешламов представляют собой сжигание, сушку, пиролиз и другие высокотемпературные процессы и их комбинации [4]. В последнее время значительно повысились требования к охране окружающей среды, что, в свою очередь, привело к увеличению затрат на очистку выбросов в атмосферу. В результате удорожания термические методы стали применяться значительно реже.

В настоящее время наибольшее распространение получили следующие методы сжигания нефтяных шламов: в объеме топки с использованием форсунок, в топке с барботажными горелками, во вращающихся барабанных печах, в печах с псевдоожиженным слоем теплоносителя. В последнем случае возможно одновременно с нефтешламами сжигать промасленную ветошь, загрязненные фильтры, твердые бытовые отходы. Вторичные отходы, образующиеся при сжигании, относятся к четвертому классу опасности и подлежат захоронению на специальных полигонах. Объем вторичных отходов примерно в 10 раз меньше, чем объем отходов до сжигания.

Печи цементного производства также можно использовать для сжигания нефтешламов. В этом случае необходимо предварительно обезвредить нефтешламы, которые затем подают в пламя горелки в количестве 5% от клинкера. Благодаря высокой темпера-

туре пламени в печи органические соединения сгорают полностью, а тяжелые металлы в дымовых газах практически не содержатся, так как связываются клинкером в процессе обжига [5].

США и некоторые европейские страны запретили многие методы термического обезвреживания опасных веществ с целью предотвращения вредных выбросов в атмосферу.

Сушка нефтешламов может применяться в качестве самостоятельного метода их утилизации, а также как промежуточный метод, служащий подготовительным этапом для другого способа обезвреживания. Для сушки нефтешламов используют сушилки с псевдооживленным слоем, вихревые, пневматические, аэрофонтанные, распылительные [6].

Химические методы утилизации нефтешламов позволяют достичь их полного обезвреживания, а полученные продукты в ряде случаев могут быть использованы повторно. В основе химических методов лежат процессы экстракции растворителями, отверждения с использованием неорганических (глины, жидкого стекла, цемента) и органических добавок (полистирольных и эпоксидных смол, полиуретанов). В итоге при обезвреживании нефтешламов химическими методами образуется продукт, который пригоден для использования при строительстве дорог, отсыпке земляных насыпей, гражданском строительстве, либо может быть реализован стороннему потребителю. Согласно данным [7], обезвреживание нефтеотходов химическими методами дешевле, чем обезвреживание термическими методами.

В качестве примера была предложена обработка нефтешламов оксидом щелочноземельного металла и ПАВ в отношении отходов: реагент, равном 1 : (1–10). В результате смешивания реагента с отходами образуется гидроксид,

на поверхности которого в свою очередь происходит одновременная адсорбция отходов. В итоге получается сухой гидрофобный порошок, который можно использовать в качестве облицовочного материала для различных хранилищ, а также применять в дорожном строительстве, для посыпки льда и др.

Японскими учеными был разработан способ химического обезвреживания отработанных масел с использованием порошкового реагента, состоящего из 85,4–91,4% негашеной извести, 7,2–10,5% силиката кальция, 1,2–3,9% силиката алюминия и 0,2% красителя. Полученную в результате смесь подсушивали при помощи внешнего источника тепла, а затем использовали в производстве строительных материалов.

В Австрии (фирма «Voest-Alpine Montane GmbH») и Германии (фирма «Consult GmbH») были разработаны методы химического отверждения нефтешламов, а также кислотных смол, лаков и красок посредством их смешивания со специальными гидрофобными добавками на основе извести. В процессе такой обработки получают порошкообразный продукт, обладающий водоотталкивающими свойствами, загрязняющие вещества в котором находятся в своего рода капсулах [8].

Институт экологической безопасности (г. Пермь) разработал препарат «Эконафт», предназначенный для химического обезвреживания нефтемаслоотходов и санации нефтезагрязненных почв. При использовании данного средства образуется сухой долгохранящийся морозостойкий порошок, в состав которого входят капли нефтемаслоотходов, заключенные в мельчайшие гранулы. Такой порошок можно использовать при строительстве отстойников, хранилищ, площадок с твердым покрытием, фундаментов автодорог и др. [9].

К физическим методам утилизации нефтеотходов в основном относятся: разделение в центробежном поле, захоронение отходов на специальных полигонах-могильниках, вакуумное фильтрование и фильтрование под давлением.

Физико-химические методы предполагают использование специально подобранных реагентов, вызывающих изменение физико-химических свойств отходов с последующей обработкой на специальном оборудовании.

Среди существующих методов разделения нефтешламов с целью их утилизации выделяют экстракцию, гравитационное уплотнение, центрифугирование, замораживание, фильтр-прессование, вакуумфильтрацию и др. Среди перечисленных методов центрифугирование с использованием флокулянтов является наиболее перспективным [10]. Метод центрифугирования позволяет достичь извлечения нефтепродуктов на 85%, а механических примесей — на 95%. При обработке реагентами нефтешламов изменяются их свойства: повышается водоотдача, облегчается выделение нефтепродуктов.

Физическая и физико-химическая обработка с последующим извлечением нефтяной части, отделением воды и твердых остатков представляется наиболее перспективным способом переработки и обезвреживания нефтешламов с низким содержанием механических примесей.

Концентрированные нефтесодержащие остатки, стабилизированные механическими примесями при их содержании 1–16%, представляют собой 30–70%-ные эмульсии, освобожденные от отстоявшейся воды. Они не подвергаются разрушению при обработке традиционным термохимическим способом при температуре до 80°C, даже при увеличенной дозировке (до 400 г/м³) различных

реагентов. Чтобы вызвать разрушение таких эмульсий, были разработаны специальные технологические процессы, включающие следующие стадии:

- обработки деэмульгатором;
- длительного отстаивания под давлением при температуре 60–80°C;
- промывки полученного концентрированного остатка горячей дренажной водой;
- разделения при помощи центрифуги на три фазы — воду, нефть и твердый остаток;
- промывки твердой фазы пресной водой и повторного центрифугирования для отмычки шлама от минеральных солей и поверхностно-активных веществ.

Американская компания «ACS 530» разработала мобильную установку для обработки и очистки гряземасло-нефтяных отходов, которая обеспечивает разделение нагретых нефтешламов на нефть, воду и твердые вещества центрифугированием. Выделенная вода пригодна для последующей биологической очистки; полученную нефть можно использовать для технических целей; обезвоженный осадок применяется в производстве строительных материалов.

С успехом применяется технология, представляющая собой нагревание нефтешлама, обработку деэмульгаторами, раз-

рушение эмульсии в декантаторе с предварительным отделением воды и механических примесей. Требуемое качество отделяемой нефти достигается на второй стадии рассматриваемого процесса, а именно в испарителе и трехфазном сепараторе.

Биологические методы обезвреживания нефтешламов основаны на микробиологическом разложении нефтепродуктов в почве непосредственно в местах их локализации (биотермическое разложение). Такой способ представляется наиболее экологичным, но область его применения ограничена конкретными условиями: кислотностью, температурой, диапазоном активности биопрепаратов, толщиной нефтезагрязнения, аэробными условиями. Биологические методы наиболее перспективны при обработке загрязненной почвы и поверхности воды, а также для обезвреживания нефтешламов, образующихся при очистке емкостей и резервуаров от нефтепродуктов.

Одним из наиболее перспективных методов биологической очистки почв и вод от нефтяных загрязнений является применение биопрепаратов, содержащих иммобилизационные микроорганизмы-нефтедеструкторы. Эти биопрепараты делают процесс нефтедеструкции

высокоэффективным, сохраняя при этом свою жизнеспособность в течение долгого времени.

Использование только механических или только физико-химических методов обезвреживания нефтешламов чаще всего не обеспечивает эффективного разделения, а следовательно, и обезвреживания из-за высокой стабильности дисперсии шлама. При этом выявляется следующая закономерность: стабильность шлама прямо пропорциональна продолжительности его хранения и сложности пути его образования. В подобных случаях обычно используют комплексные схемы утилизации, включающие отстаивание, флотацию, дегазацию, кондиционирование, осушку, обработку коагулянтами и флокулянтами, уплотнение, разделение. Заключительным этапом обработки может стать захоронение на специальных полигонах с использованием биотехнологий, сжигание, применение в строительстве и в некоторых других отраслях промышленности.

Выбор метода обезвреживания нефтешлама зависит от состава сырья, природы нефтешлама, экологических норм, отношения содержания органических и неорганических компонентов, от профиля предприятия, его технических возможностей.

Sources of formation of oil sludges are examined. Experimental data are obtained on the amount of wastes formed during storage of crude oil, atmospheric resid, and in treatment plants. The basic methods of utilizing these wastes are analyzed.

Key words: oil tank, oil sludge, treatment plants, sludge tank, cemented sands, cemented soils.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лотош В. Е. — Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. — 2001. — № 2. — С. 2–7.
2. Мазуркин П. М., Солдатова В. А. — Современные проблемы науки и образования. — 2008. — № 6. — С. 59–68.
3. Глаголева О. Ф., Капустин В. М., Гольмисарян Т. Г. и др. Технология переработки нефти. Ч. 1. Первичная переработка нефти. — М.: Химия, 2006.
4. Купцова А. В., Брондз Б. И., Расветалов В. А. — В сб. тезисов докладов XIII научно-технической конференции молодых ученых и специалистов «Проблемы углубленной переработки нефти». — Уфа, 1983. — С. 69–70.
5. Obrist A., Lang T. H. — Cas-Wasser-A6-Wasser. — 1987. — V. 67. — N 3. — P. 174–180.
6. Муштаев В. И., Ульянов В. М. Сушка дисперсных материалов. — М.: Химия, 1988. — 351 с.
7. Пат. 2106898 (РФ).
8. Материалы фирмы «Voest-Alpine Industrieanaqebau». — Австрия. — Выставка «Технология-88», 1988.
9. Танатаров М. А., Зайнулин Х. Н., Расветалов В. А. и др. — Материалы научно-технической конференции «Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения». Ч. 1. — Уфа, 12–15 ноября 1996. — С. 121–126.
10. Сметанин В. Л., Казначеева З. В. — В сб. тезисов докладов 27 научно-технической конференции Пермского политехнического института. Ч. 2. — Пермь, 1991.