

Химия и технология топлив и масел

1 (569) '2012

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

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

И. А. Любинин. 3
Состояние и перспективы производства пластичных смазок
в России и странах СНГ

Альтернативное сырье

М. С. Котелев, А. А. Новиков, Д. С. Афонин, В. А. Винокуров. 7
Получение высокоэнергонасыщенной биомассы микроводорослей
Botryosoccus braunii и *Chlorella* в фотобиореакторе

Альтернативные топлива

*А. К. Феррейра Батиста, Х. де Соуза Родригес, Н. Р. Перейра,
М. Г. Хернандез-Терронес, А. Т. Виейра, М. Ф. де Оливьера.* 11
Использование масла алепского сорго (*Dipteryx alata* Vog.)
для получения биодизеля и исследование физико-химических
характеристик его смесей с нефтяным дизельным топливом

ТЕХНОЛОГИЯ

*С. Е. Бабаш, П. О. Гуськов, А. А. Сидоренко,
А. Г. Остахов, С. Ю. Коновалов, А. С. Трофимова.* 14
Влияние метанола на технологию пиролиза углеводородного сырья

*Д. А. Луканов, И. Е. Кузора, Л. К. Лубсандоржиева,
В. А. Тыщенко.* 18

Управление качеством продукции газофракционирующей установки
в ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» выбором
оптимальных зон регулирования

В. Р. Нигматуллин. 21
Технология регенерации отработанного моторного масла

ИССЛЕДОВАНИЯ

Цуй Маолэй, Дин Йунхун. 24
Исследование поверхностного натяжения между слабощелочной
трехкомпонентной системой заводнения и нефтью и оценка
эффективности вытеснения нефти

*И. С. Гусейнова, А. Д. Гусейнова, Р. П. Джафаров,
Л. М. Мирзоева, С. Г. Юнусов.* 28
Математическое описание процесса гидроочистки
легкой фракции бензина каталитического крекинга

Ц. Г. Цанактсидис. 31
Снижение кислотности биодизеля и его смесей с нефтяным
дизельным топливом с помощью биоразлагаемого полимера

А. И. Нестеренко, Ю. С. Берлизов. 35
Моделирование влияния кавитации на крекинг
углеводородов нефти

Ю. В. Голубков, Н. В. Ермолаева. 41
Изопреноиды в масляных смазочно-охлаждающих жидкостях

В. М. Капустин, Д. Ю. Махин. 44
Влияние содержания масла в парафине
на гидрофобизирующие свойства парафиновых эмульсий

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. Маринович, Т. Боланча, С. Юкич, В. Рукавина, А. Юкич. 47
Вычисление низкотемпературных характеристик
дизельного топлива с помощью искусственных нейронных сетей

Р. Г. Нигматуллин, Д. М. Костенков, А. Г. Хафизова, С. С. Пелецкий. 52
Экспресс-устройство для определения степени разбавления
моторных масел топливом и изнашивания двигателя

ЭКОЛОГИЯ

М. Х. Аннагиев, С. С. Байрамова, З. А. Мамедов, Дж. И. Мирзаи. 54
Сорбенты на основе диатомита Шемахинского месторождения
для очистки отработанных компрессорных масел

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

1⁽⁵⁶⁹⁾'2012

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

CURRENT PROBLEMS

- I. A. Lyubinin.* 3
State and Prospects of Plastic Lubricant Production
in Russia and CIS Countries

Alternative Feedstock

- M. S. Kotelev, A. A. Novikov, D. S. Afonin, and V. A. Vinokurov.* 7
Production of High-Energy-Laden Biomass
of *Microalgae Botryococcus braunii* and *Chlorella* in Photobioreactor

Alternative Fuels

- A. C. Ferreira Batista, H. de Souza Rodrigues, N. R. Pereira,
M. G. Hernandez-Terrones, A. T. Vieira, and M. F. de Oliveira.* 11
Use of Baru (*Dipteryx alata* Vog.) Oil for Producing Biodiesel
and Study of Physicochemical Properties of Its Blends
with Petroleum Diesel Oil

TECHNOLOGY

- S. E. Babash, P. O. Gus'kov, A. A. Sidorenko,
A. G. Ostakhov, S. Yu. Konovalov, and A. S. Trofimova.* 14
Effect of Methanol on Technology of Pyrolysis of Hydrocarbon Materials

- D. A. Lukanov, I. E. Kuzora, L. K. Lubsandorzhieva, and V. A. Tyshchenko.* 18
Control of Quality of Gas-Fractionating Plant Products
at JSC Angarsk Petrochemical Company
by Selecting Optimum Control Zones

- V. R. Nigmatullin.* 21
Technology of Used Motor Oil Regeneration

RESEARCH

- Cui Maolei and Ding Yunhong.* 24
Study of Surface Tension between Weakly Alkaline
Three-Component Flooding System and Petroleum
and Determination of Petroleum Displacement Effectiveness

- I. S. Guseinova, A. D. Guseinova, R. P. Dzhaifarov,
L. M. Mirzoeva, and S. G. Yunusov.* 28
Mathematical Description of the Process of Hydrofining
of Catalytically Cracked Light Gasoline Fraction

- C. G. Tsanaksidis.* 31
Reducing Acidity of Biodiesel and Its Blends
with Petroleum Diesel Fuel Using Biodegradable Polymer

- A. I. Nesterenko and Yu. S. Berlizov.* 35
Modeling of the Influence of Cavitation
on Petroleum Hydrocarbon Cracking

- Yu. V. Golubkov and N. V. Ermolaeva.* 41
Isoprenoids in Oil-Based Lubricating-Cooling Liquids

- V. M. Kapustin and D. Yu. Makhin.* 44
Influence of Oil Content in Paraffin on Hydrophobizing Properties
of Paraffinic Emulsions

METHODS OF ANALYSIS

- S. Marinovich, T. Bolanca, S. Ukich, V. Rukavina, and A. Jukich.* 47
Calculation of Low-Temperature Properties of Diesel Fuel
Using Artificial Neural Networks

- R. G. Nigmatullin, D. M. Kostenkov, A. G. Khafizova, and S. S. Peletskii.* 52
Fast Device for Determining Degree of Motor Oil Dilution
with Fuel and Engine Wear

ECOLOGY

- M. Kh. Annagiev, S. S. Bairamova, Z. A. Mamedov, and Dzh. I. Mirzai.* 54
Sorbents Based on Diatomite from Shemakha Deposit for Cleaning
Used Compressor Oils

Состояние и перспективы производства пластичных смазок в России и странах СНГ

Проанализирована структура и объемы производства смазок в России и странах СНГ. Отмечено, что доля морально устаревших смазок все еще значительна, а обновление их ассортимента происходит медленно. Предложены мероприятия по обеспечению отраслей промышленности стран СНГ новыми высокоэффективными смазками.

Ключевые слова: пластичная смазка, ассортимент смазок, литиевые смазки, кальциевые смазки, смазки на неорганических загустителях, углеводородные смазки.

Мировое производство и потребление пластичных смазок на протяжении последних лет составляет около 1 млн т/год, т. е. приблизительно 3% от общего потребления смазочных материалов.

Большая часть смазок вырабатывается с использованием нефтяных масел, наблюдается небольшое непрерывное увеличение доли смазок на синтетической основе. Особое внимание во многих странах уделяется разработке и производству высокотемпературных, а также биоразлагаемых смазок с дисперсионной средой на основе растительных масел или их производных. В промышленно развитых странах основным типом производимых смазок являются литиевые. В Японии их доля в общей структуре смазок составляет 60%, в странах Западной Европы и Северной Америки — 70%, в Китае — 80%.

На постсоветском пространстве практически весь ассортимент смазок производится в России и Украине. В 1993 г. на территории России функционировали 8 предприятий общей производительностью 132,4 тыс. т/год. В настоящее время суммарная производительность предприятий по производству смазок снизилась почти в 3 раза, хотя

количество предприятий к 2004 г. возросло до 18 и продолжает увеличиваться. Общий объем производства смазок в России в 2000–2006 гг. составлял приблизительно 50 тыс. т/год. Однако к 2010 г. их выпуск снизился до 30 тыс. т (рис. 1). По структуре вырабатываемых смазок Россия значительно отстает от промышленно развитых стран мира. Так, доля литиевых смазок в общей структуре остается небольшой, хотя и наблюдается тенденция к ее увеличению с 23% в 2004 г. до 34% в 2008 г. (табл. 1).

Анализ выпуска смазок по предприятиям в период 2001–2008 гг. (табл. 2) свидетельствует о сни-

жении производительности ряда «старожилов» смазочной промышленности: ООО «Пермский завод смазок и СОЖ», ОАО «Нефтемаслозавод» (г. Оренбург), ОАО «РИКОС» (г. Ростов-на-Дону) и появлении новых предприятий, наращивающих объемы выпуска смазок: ЗАО «Фосфохим» (г. Тольятти), ООО «МИСМА-РОС» (г. Миасс).

В Украине в начале 1990-х гг. производилось более 150 тыс. т смазок. Экономический кризис и недостаток собственного сырья привели к значительному спаду производства смазок. В 2002 г. объем производства составил лишь 19,7 тыс. т, т. е. сократился



Рис. 1. Динамика производства смазок в России в 2001–2008 гг.

Таблица 1

Смазки	Количество выпускаемых смазок							
	1992 г.		2000 г.		2004 г.		2008 г.	
	%	тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т
Мыльные								
литиевые	20,5	16,8	23,3	9,83	51,3	16,8	34,3	9,5
литиевые комплексные	0,2	0,16	0,1	0,04	1	0,3	3,6	1
натриевые и натриево-кальциевые	2,7	2,22	30,9	13,03	13,3	6,1	10,8	3
кальциевые гидратированные	74,4	61,1	44,4	18,72	33,8	11,4	32,5	9
кальциевые безводные	0,004	0,003	—	—	0,02	0,005	—	—
кальциевые комплексные	0,5	0,41	1,05	0,42	0,2	0,05	10,8	3
алюминиевые	1	0,8	0,02	0,008	0,2	0,06	—	—
прочие мыльные	0,6	0,49	0,2	0,08	0,03	0,01	0,8	0,2
Неорганические	0,1	0,08	0,024	0,008	0,2	0,07	3,6	1
Органические	—	—	0,001	0,0004	—	—	3,6	1
Итого	100	82,06	100	42,1	100	31,8	100	27,7
Углеводородные	—	6,3	—	3	—	2,1	—	2
Полужидкие	—	9	—	0,02	—	12,2	—	3,7
Всего	—	97,4	—	45,1	—	50,3	—	33,4

почти в 8 раз. С 2002 г. наблюдалось постепенное увеличение объема производства, который в 2007 г. достиг 34,6 тыс. т (табл. 3) при суммарной ориентировочной проектной производительности предприятий более 170 тыс. т/год. С 2008 г. в Украине произошло резкое снижение объема производства смазок.

В настоящее время в Украине функционируют 10 предприятий — производителей смазок. Среди них ведущее место занимает ОАО «АЗМОЛ» (г. Бердянск). Фактический выпуск смазок вместе с углеводородными и полужидкими на этом предприятии в 2005 г. составил около 18 тыс. т. При этом в структуре выпускаемых смазок преобладали кальциевые (50%) и литиевые (35%).

В странах СНГ до сих пор наиболее распространены кальциевые смазки, среди которых преобладают гидратированные и солидолы. Это объясняется эксплуатацией морально устаревшей техники, в которой их применение оправданно, обеспеченностью сырьем и мощностями для производства таких смазок, а также их низкой себестоимостью. В незначительных количествах производятся безводные кальциевые смазки, по

характеристикам превосходящие гидратированные. Их производство освоено в Беларуси.

Комплексные кальциевые смазки применяют до температуры 150°C, они отличаются хорошими трибологическими, защитными и антикоррозионными характеристиками. Однако низкая механическая стабильность и значительное термоупрочнение ограничивают области применения этих смазок. Объем производства комплексных кальциевых смазок составляет около 15%

Таблица 2

Предприятия	Количество выпускаемых смазок, тыс. т/год			
	2001 г.	2004 г.	2007 г.	2008 г.
ОАО «Пермский завод смазок и СОЖ»	10,1	10,3	8,2	6,4
ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»	2,3	2,6	5,1	4,3
ОАО «КУЗАКС» (Московская обл.)	2,3	3,8	3,7	4,2
ОАО «Нефтемаслозавод» (г. Оренбург)	10,9	2,7	3,8	3,5
ЗАО «Фосфохим» (г. Тольятти)	0,4	1,5	3,0	3,0
ОАО «РНМЗ «РИКОС» (г. Новочеркасск)	—	—	—	2,3
ООО «МИСМА-РОС» (г. Миасс)	0,1	1,0	2,0	1,8
ОАО «РИКОС», (г. Ростов-на-Дону)	5,4	7,3	4,1	1,6
ЗАО «МЕТАЛКОМЭКС» (Челябинская обл.)	1,0	3,0	2,0	1,0
ОАО «ПКФ «РУСМА» (г. Санкт-Петербург)	1,0	1,1	2,0	1,0
ОАО «Московский нефтемаслозавод»	1,7	1,1	0,7	0,7
ОАО «Славнефть-Ярославский НПЗ им. Менделеева»	13,5	10,3	3,1	0,3
Прочие	7,15	5,8	3,5	3,3
Всего	55,9	50,5	41,2	33,4

от объема выпуска кальциевых смазок. Наиболее перспективны комплексные сверхщелочные кальциевые смазки: сульфонатные и салицилатные. По некоторым характеристикам они превосходят многоцелевые комплексные литиевые и алюминиевые, а также полимочевинные смазки.

Литиевые смазки классифицируют на простые и комплексные. Простые литиевые смазки содержат в качестве загустителя мыла 12-оксистеариновой кислоты. Эти смазки могут применяться в интервале температур от -40 до 120°C, имеют хорошую водостойкость, механическую и коллоидную стабильность. Комплексные литиевые смазки производятся в России с 1987 г. Они могут использоваться в более широком интервале температур — в зависимости от дисперсионной среды от -50 до 160–200°C. В странах СНГ производится одна многотоннажная комплексная литиевая смазка — ЛКС-металлургическая (разработка УкрНИИ НП «МАСМА»).

Объем производства алюминиевых смазок в России составляет около 60 т/год. Комплексные алюминиевые смазки в России не выпускаются. В Украине их производство организовано сравнительно недавно в ОАО

Таблица 3

Предприятие	Количество выпускаемых смазок							
	2004 г.		2005 г.		2006 г.		2007 г.	
	тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%
ОАО «АЗМОЛ»	20,031	93,63	17,663	72,04	16,955	70,39	26,594	76,69
ОАО «НПО «АГРИНОЛ»	Нет данных		6,200	25,29	7,000	29,10	8,000	23,07
ОАО «Львовский ОНМЗ»	0,058	0,27	—	—	0,033	0,19	0,030	0,09
ОАО «Бориславский озокерит»	0,976	4,51	0,211	0,86	0,037	0,15	0,035	0,10
ОАО «Маркограф»	0,050	0,23	0,050	0,20	0,050	0,20	Нет данных	
ЗАО «Ресурс-Ойл»	0,026	0,12	0,025	0,10	0,010	0,06	0,019	0,05
ООО «МАСТ»	0,486	2,25	0,370	1,51	—	—	—	—
Всего	21,627	100	24,519	100	24,085	100	34,678	100

«АЗМОЛ». Объем производства прочих мыльных смазок в России и Украине незначителен.

Доля немых смазок на неорганических загустителях (аэросилы, силикагели, сажа, бентониты) к 2010 г. достигла 3%. Главным образом это узкоспециализированные химически стойкие высокотемпературные смазки, применяемые до 200–250°C, а также уплотнительные и резьбовые. В ОАО «АЗМОЛ» недавно был налажен выпуск бентонитовой смазки АЗМОЛ БЕНТОЛ (совместная разработка с УкрНИИ НП «МАСМА»). В России бентонитовые смазки не производятся.

В целом, в Украине доля немых смазок на органических и неорганических загустителях в 2005 г. достигла 1,1% (в Северной Америке — 14,5%, Японии — 27,4%). В Японии наиболее распространены полимочевинные смазки, которые на рынке смазочных материалов в этой стране вытесняют и литиевые, и комплексные литиевые смазки.

В странах СНГ к пластичным смазкам относят углеводородные и полужидкие смазки. Объем выпуска углеводородных смазок, главным образом консервационных (типа пушечной) и канатных, в России в 2008 г. составил около 2 тыс. т. Производство углеводородных смазок в Украине в последние годы сохраняется на уровне 1–1,5 тыс. т/год.

Полужидкие смазки занимают промежуточное положение между жидкими маслами и пластичными

смазками. В последнее время они находят все большее применение в редукторах разного назначения. В России объем их производства составляет около 3–4 тыс. т/год, в Украине — до 1 тыс. т/год.

В условиях наметившегося увеличения спроса на смазки сдерживающим фактором повышения объема их производства является дефицит сырья. Из-за отсутствия сырьевых компонентов прекращено промышленное производство ряда высококачественных приборных, высокотемпературных и бензиноупорных смазок.

В Украине практически не производятся эффективные противозадирные и противозадирные маслорастворимые присадки, а также эффективные ингибиторы коррозии. Производство некоторых из этих продуктов в России освоено лишь в последние годы.

На большей части предприятий преобладают низкотемпературные процессы производства смазок (максимальная температура при изготовлении — 120–130°C); доля оборудования, позволяющего осуществлять высокотемпературные процессы (с максимальной температурой более 200°C), очень низкая. Большая часть предприятий отрасли еще недостаточно оснащена оборудованием для финишной обработки смазок (холодильниками, деаэраторами, гомогенизаторами), что снижает качество товарного продукта.

Возрастающая потребность в смазках, стойких к сероводороду и газовому конденсату и применяемых для смазывания

резьбовых соединений, запорной арматуры и буровой техники, обеспечивается отечественными уплотнительными смазками лишь на 40%. Причем многие из этих смазок содержат до 60% порошков мягких металлов (в том числе свинца), чрезвычайно дороги и опасны для окружающей среды. Производство долотных смазок в России практически отсутствует.

Производители смазок не успевают удовлетворять потребности быстро развивающейся автомобильной отрасли. Катастрофически не хватает высококачественных высокотемпературных автомобильных смазок для подшипников ступиц колес, шарниров равных угловых скоростей и т. д. Смазки на литиевых мылах не всегда удовлетворяют требованиям спецификаций производителей автомобильной техники.

Для смазывания буксовых роликовых подшипников железнодорожного подвижного состава и поездов метрополитена в странах СНГ до сих пор в основном применяют морально устаревшие смазки ЛЗ-ЦНИИ, 1-13 и ЖРО. В Европе, Северной Америке и Японии для смазывания этих узлов трения широко применяются смазки так называемого третьего поколения, важнейшими представителями которого являются комплексные литиевые и полимочевинные смазки.

Существует острая нехватка приборных смазок, которые определяют не только научно-технический уровень отрасли, но и обороноспособность страны.

Таблица 4

Фирма-изготовитель	Количество	
	тыс. т/год	%
ОАО «АЗМОЛ»	2,520	11,7
НПО «АГРИНОЛ»	0,880	5,4
Shell Lubricants	2,520	13,1
Exxon Mobil	2,100	10,0
Total Lubrifiants	0,819	3,7
Kliiber Lubrication	0,304	1,9
Henkel	0,345	2,1
Castrol	0,162	1,0
ChevronTexaco	0,420	1,9
Caterpillar	0,155	1,0
Fuchs Lubricants	0,227	1,4
Прочие	5,706	43,1
Всего	16,158	100

К сожалению, научный потенциал в области разработки и фундаментальных исследований смазочных материалов, накопленный за многие годы, в значительной степени утрачен. Прекратили свое существование многие научные коллективы и школы. Этим во многом объясняется снижение конкурентоспособности отечественных смазочных материалов и увеличивающийся год от года объем их импорта. В табл. 4 приведены данные об импорте смазок в Россию в 2008 г. В 2008 г. импорт смазок составил более 16 тыс. т, т. е. примерно 50% от объема выпуска отечественных смазок, а в стоимостном выражении гораздо больше.

На сегодняшний день УкрНИИ НП «МАСМА» является одним из немногих научных предприятий отрасли в странах СНГ, которое сумело выстоять после распада СССР и продолжает выполнять функции головной организации по разработке рецептур и процессов производства смазок общего назначения. За годы деятельности Института его специалисты разработали научные основы производства смазок на модифицированном силикагеле (аэросиле), органофильном

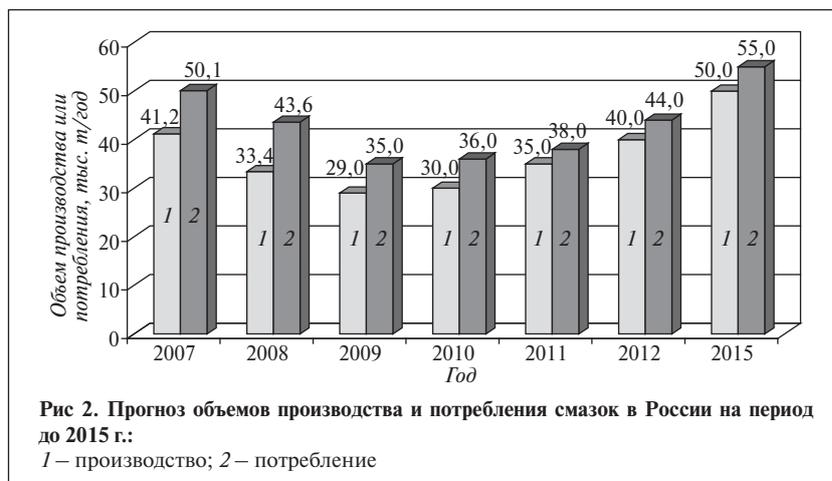


Рис 2. Прогноз объемов производства и потребления смазок в России на период до 2015 г.:
1 – производство; 2 – потребление

бентоните, высокодисперсном и расширенном графите, литиевом мыле, фторированных саже и графите, а также углеводородных смазок, комплексных кальциевых, литиевых, алюминиевых смазок и др. Организован непрерывный процесс производства смазок на простых и комплексных литиевых мылах в ОАО «АЗМОЛ» и ОАО «РИКОС», восстановлено производство смазок на Кусковском заводе консистентных смазок — филиале ОАО «РЖД», а также налажено производство ряда простых и комплексных смазок на Кубе и во Вьетнаме.

К 2000 г. многие научно-технические разработки прошлых лет или исчерпали себя, или потребовали существенного обновления. В ответ на запросы потребителей машиностроители создают механизмы, которые смазываются однократно исключительно при изготовлении и сборке. В настоящее время востребованы смазки с длительным ресурсом работы и расширенным диапазоном условий применения. Внедрение техники нового поколения диктует требования к увеличению продолжительности эффективного функционирования смазок в значительно расширенном температурном ин-

тервале при увеличенных нагрузках и скоростях в узлах трения. Все большее значение приобретают антиокислительная и механическая стабильность, коллоидная устойчивость во времени, трибологические характеристики смазок. Восстановление ряда отраслей промышленности потребует увеличения объема производства смазок (рис. 2), повышения их качества и разработки принципиально новых типов смазок.

Для изменения сложившейся в отрасли производства смазок ситуации и в России, и в Украине необходимо провести техническое перевооружение или реконструкцию предприятий отрасли, направленную на обновление основных фондов, организацию производства более эффективных современных смазок, а также повышение гибкости и универсальности технологических линий и процессов. Для разработки новых перспективных смазок, организации их промышленного производства и обеспечения научно-технического сопровождения при эксплуатации заводам-изготовителям необходимо наладить тесное сотрудничество с научными организациями, имеющими значительный опыт такой деятельности.

The structure and volume of lubricant production in Russia and CIS countries are analyzed. It is noted that the share of obsolescent lubricants is still quite high, and restoration of the lubricant range is occurring slowly. Steps are proposed for providing industrial branches with highly effective new lubricants.

Key words: plastic lubricant, lubricant range, lithium lubricants, calcium lubricants, lubricants based on inorganic thickeners, hydrocarbon lubricants.

М. С. Котелев, А. А. Новиков, Д. С. Афонин, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Получение высокоэнергонасыщенной биомассы микроводорослей *Botryococcus braunii* и *Chlorella* в фотобиореакторе

Оптимизированы параметры культивирования микроводорослей *Botryococcus braunii* и *Chlorella* в фотобиореакторе: длительность цикла культивирования, режим аэрации, степень обогащения подаваемого воздуха диоксидом углерода, продолжительность и периодичность освещения. Установлено, что наибольший прирост биомассы наблюдается при отливно-доливном режиме с отбором 90% культуральной жидкости, 4-суточном для *Chlorella* и 7-суточном для *Botryococcus braunii* цикле культивирования, постепенном увеличении содержания в подаваемом воздухе диоксида углерода от 0% в первые сутки до 2% к концу цикла культивирования, 12-часовом цикле освещения и длительности световой фазы 9 ч.

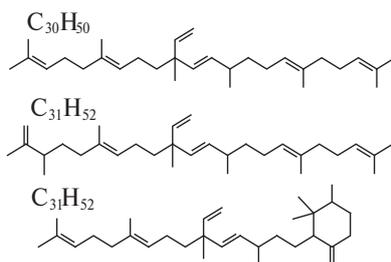
Ключевые слова: фотобиореактор, микроводоросли, альтернативные топлива, изопреноидные масла.

Биомасса микроводорослей — один из наиболее перспективных для производства альтернативных моторных топлив источников сырья, с использованием которого многие специалисты связывают будущее альтернативной энергетики. При промышленном культивировании микроводоросли способны накапливать до 40% (а некоторые виды до 70%) липидов в составе клеток, что вместе с высокой скоростью роста выгодно отличает их от высших растений [1].

Стратегия перехода к использованию альтернативных топлив, которой придерживаются европейские страны, подразумевает использование добавок биотоплив к традиционным нефтяным топливам с постепенным увеличением доли биотоплива в смеси [2]. При таком подходе возможно использование биотоплив без значительного изменения конструкции двигателей внутреннего сгорания, обеспечивается плавный переход к альтернативным видам топлива.

Из многих видов микроводорослей, исследованных с точки

зрения получения высокоэнергонасыщенных липидов, наиболее перспективным является вид *Botryococcus braunii* [3]. Микроводоросли этого вида производят до 40% (в расчете на сухую биомассу) специфического масла, состоящего в основном из изопреноидов тритерпенового ряда. Структурные формулы некоторых из них представлены ниже [4–6].



При переработке масла *Botryococcus braunii* получают жидкое топливо, по свойствам и химическому составу аналогичное нефтяному дизельному топливу. Это выгодно отличает его от обычного биодизеля, представляющего собой смесь метиловых эфиров жирных кислот, которую получают переэтерификацией триацилглицеридов — основных

компонентов липидов высших растений или микроводорослей других видов. Для использования в дизелях без существенного изменения их конструкции необходимо компаундировать биодизель с нефтяным топливом, причем содержание в смеси биокомпонента не может превышать 20% [7].

Топливо, полученное переработкой методом гидрокрекинга тритерпенового масла микроводорослей *Botryococcus braunii*, при соблюдении требований к низкотемпературным свойствам и смазывающей способности может использоваться в чистом виде. В работе [8] показано, что при гидрокрекинге масла *Botryococcus braunii* выход бензиновой фракции может достигать 67%, авиационного топлива — 15%, дизельного топлива — 15%, выход остатка не превышает 3%.

Наиболее продуктивный рост *Botryococcus braunii* наблюдается при 23°C, интенсивности освещения 60 Вт/м², продолжительности светового дня 12 ч и содержании в среде 0,15 моль/л хлорида натрия [9]. При лабораторном культивировании *Botryococcus braunii*

обычно используют среду Chu 13, разработанную в 1942 г. [10].

Для проведения культивирования в фотобиореакторе использовали штамм *Botryococcus braunii* ССАР 807/1, полученный из английской коллекции культур микроводорослей и простейших (Culture collection of algae and protozoa), а также культуру микроводорослей *Chorella*, предоставленную сотрудниками кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева. Посевной материал готовили, выращивая водоросли в стеклянных кюветках или плоскодонных колбах объемом 750 мл при 12–16-часовом освещении лампами дневного света (освещенность 3000–4000 лк), температуре 22–25 °С на одной из питательных сред (см. таблицу). Питательные растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

При образовании в питательном растворе осадка добавляли натриевую соль ЭДТА в расчете 0,1 моль дигидрата натриевой соли на 1 л (0,037 г/л) концентрированного раствора микроэлементов или компонентов питательной среды. Полученные растворы солей микроэлементов кипятили в течение 10–15 мин на водяной

бане, затем охлаждали, хранили в холодильнике при температуре 2–4 °С. Для приготовления среды для культивирования асептически, в последовательности, указанной в таблице, добавляли по 1 мл каждого концентрированного раствора микроэлементов (кроме солей железа) в мерную колбу емкостью 1 л (при культивировании в фотобиореакторе — непосредственно в ферментационный сосуд), заполненную до половины дистиллированной водой. Объем раствора доводили до 1 л дистиллированной водой, тщательно перемешивали, кипятили 30 мин, охлаждали. После этого к раствору добавляли концентрированный раствор соли железа в расчете 1 мл на 1 л раствора и растворы микроэлементов в расчете по 1 мл на 1 л раствора. Далее разливали по 400 мл раствора в начальные колбы или специальные сосуды для культивирования емкостью 750 мл и вносили посевной материал (10% по объему). Сосуды закрывали ватно-марлевыми пробками и выдерживали при комнатной температуре. Выращивали посевной материал в течение 10–14 сут.

Микроводоросли обоих видов культивировали в фотобиореакто-

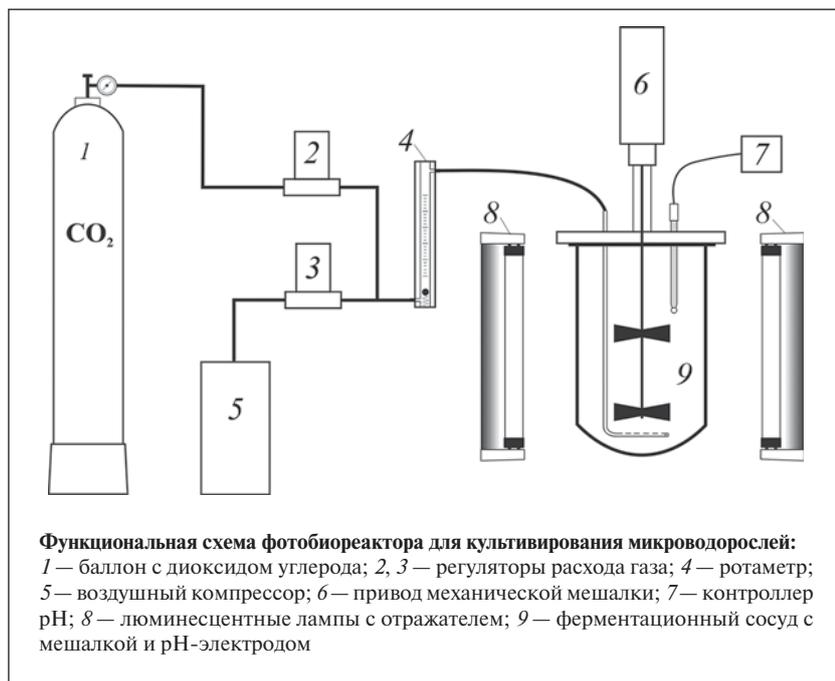
ре, собранном на основе ферментера (Applikon Biotechnology Inc., Голландия) объемом 7 л, снабженного мешалкой и рН-электродом (Cole Parmer, США), системой подачи газа и блоком освещения. Воздух в фотобиореактор подавали из системы смешения газов, состоящей из двух регуляторов расхода газа РРГ-1 (ООО «НПП Элемер») с максимальным расходом газа 1800 и 900 л/мин, а также формирователя газовых потоков ФГП (ЗАО «СКБ Хроматэк»). Система смешения газов позволяет плавно регулировать скорость подачи воздуха, а также обогащать воздух диоксидом углерода из баллона. Для этого использовали углекислоту пищевую высшего сорта (ГОСТ 8050–85).

В процессе выращивания водорослей рН поддерживали на уровне 7,3–7,8, при необходимости титруя питательную среду стерильным раствором аммиака. При культивировании водорослей рода *Chlorella* на среде Тамия, содержащей 5 г/л нитрата калия, наблюдалось постепенное защелачивание среды в фазе активного роста культуры и повышение рН до 8,5. В этом случае среду титровали раствором азотной кислоты 1:10 до рН=7. Функциональная схема фотобиореактора представлена на рисунке.

Блок освещения фотобиореактора был собран из 6 люминесцентных светильников общей мощностью 42 Вт. Для компенсации спектров излучения использовали люминесцентные лампы с цветовой температурой 6400 и 2700 К. Длительность освещения регулировали с помощью таймера Feron TM25 (Ningbo Yusing Electronics Co. Ltd., Китай).

Скорость перемешивания в течение всего процесса культивирования составляла 300 мин⁻¹. При засеве фотобиореактора вносили посевной материал в количестве 5% от объема культуральной среды. После культивирования

Компоненты	Концентрация в среде для культивирования, мг/л			
	Chu 13	Тамия	Успенского	Прага
KNO ₃	400	5000	25	100
K ₂ HPO ₄	80	—	—	—
KH ₂ PO ₄	—	—	25	—
CaCl ₂ ·2H ₂ O	107	—	—	—
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	—	144	—	—
MgSO ₄ ·7H ₂ O	200	2500	25	10
Железо (III) цитрат	20	—	—	—
FeSO ₄ ·7H ₂ O	—	3	—	—
FeCl ₃ ·6H ₂ O	—	—	—	1
Лимонная кислота	100	—	—	—
CoCl ₂	0,02	—	—	—
H ₃ BO ₃	5,72	2,86	2,86	2,86
MnCl ₂ ·4H ₂ O	3,62	1,81	1,81	1,81
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,44	0,0002	0,0002	0,0002
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,16	—	—	—
Na ₂ MoO ₄	0,084	17,64·10 ⁻³	17,64·10 ⁻³	17,64·10 ⁻³
NH ₄ VO ₃	—	22,96·10 ⁻³	22,96·10 ⁻³	22,96·10 ⁻³



полученную культуральную жидкость перекачивали из фотобиореактора в круглодонную колбу емкостью 6 л и центрифугировали порциями по 200 мл при скорости вращения 4000 мин^{-1} в течение 6 мин.

В ходе проведения экспериментов по оптимизации процесса культивирования микроводорослей в фотобиореакторе исследовали следующие параметры: длительность цикла культивирования, режим аэрации, степень обогащения подаваемого воздуха диоксидом углерода, продолжительность и периодичность освещения.

Были испытаны следующие режимы аэрации: 0,1; 0,2; 0,4 и 1 мин^{-1} . Необходимо отметить, что, хотя микроводоросли являются оксигенными фотоавтотрофами (выделяют кислород при поглощении диоксида углерода), они все же не могут существовать при низких концентрациях кислорода, так как используют его в качестве акцептора электронов при окислении веществ, накопленных в результате фотосинтеза. Было установлено, что при подаче 1 л/мин ($0,2 \text{ мин}^{-1}$) воздуха в культивационный сосуд,

при условии внесения свежеприготовленного посевного материала, активный рост клеток микроводорослей начинается уже на вторые сутки культивирования, а максимальная концентрация биомассы достигается на 5–7 сутки. Дальнейшее усиление аэрации (до $0,4 \text{ мин}^{-1}$ и более) не приводит к увеличению скорости роста или содержания биомассы в культуральной жидкости.

При культивировании микроводорослей, особенно на среде Тамия, содержащей 5 г/л нитрата калия, на вторые сутки начинается защелачивание среды. Это вызвано, безусловно, снижением концентрации нитрат-ионов в фазе активного роста культуры. В начале для борьбы с защелачиванием среду титровали раствором азотной кислоты 1:10, доводя каждый раз рН до 7. Позже было установлено, что добавление диоксида углерода к подаваемому воздуху в количестве 5 мл/мин ($0,5\% \text{ CO}_2$ в подаваемом воздухе) эффективно снижает рН и позволяет отказаться от титрования. В течение последующих суток культивирования, в зависимости от скорости поглощения нитрат-

ионов, необходимо плавное увеличение расхода диоксида углерода. В опытах по культивированию микроводорослей *Chlorella* на 4-е сутки расход диоксида углерода, обеспечивающий рН 7,5, составлял 20 мл/мин ($2\% \text{ CO}_2$ в подаваемом воздухе). На 5-е и 6-е сутки культивирования при постоянном расходе диоксида углерода повышение рН не происходило, что указывает на отсутствие активного роста клеток. Замедление роста, по всей видимости, было связано во всех случаях с резким уменьшением прозрачности среды и затруднением аккумуляции световой энергии из-за высокой концентрации клеток.

Также было замечено, что длительность фазы активного роста, во время которой происходит быстрое защелачивание среды, не зависит от начальной концентрации нитрат-ионов, в частности, при культивировании на среде Тамия (5 г/л нитрат-ионов) и Chu 13 (0,4 г/л нитрат-ионов). Это доказывает, что уровень накопления биомассы не лимитирован содержанием нитрат-ионов, и использование питательных сред с повышенным содержанием нитрата не целесообразно.

Скорость защелачивания среды, как показатель активного роста культуры, учитывали при подборе оптимального режима освещения. Сравнивали скорость защелачивания в режимах 18:6 (освещение в течение 18 ч, период отсутствия освещения — 6 ч), 14:8, 12:12, 9:3, 6:6. В предпоследнем случае наблюдалась максимальная скорость изменения рН. Общая длительность светового цикла при этом составляла 12 ч, что не противоречит результатам работы [9] и указывает на то, что уменьшение общей продолжительности цикла освещения в случае микроводорослей приводит к ускорению их роста благодаря интенсификации процесса фотосинтеза внутри клеток.

При изучении влияния длительности цикла культивации на прирост биомассы было выявлено, что при культивации *Chlorella* максимальная концентрация клеток достигается на 4-е сутки, при культивации *Botryococcus braunii* — на 7-е сутки. При отливно-доливном способе культивирования *Chlorella* и *Botryococcus braunii* после замены 90% культуральной жидкости свежей средой соот-

ветственно каждые 4 и 7 суток культура не выходит из стадии активного роста, следовательно, обеспечивается максимальная скорость прироста биомассы.

Максимальная скорость прироста биомассы за один культивационный цикл, достигнутая в фотобиореакторе, составила 0,6 г/сут. для микроводорослей *Chlorella* и 0,5 г/сут. для *Botryococcus braunii*.

Авторы выражают глубокую признательность доценту кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева Елене Сергеевне Бабусенко.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

The parameters of cultivation of the microalgae Botryococcus braunii and Chlorella in a photobioreactor, such as duration of cultivation cycle, aeration conditions, degree of enrichment of the feed air with carbon dioxide, duration and periodicity of exposure to light, etc., are optimized. It is shown that the maximum increment in biomass occurs in pouring-off–filling-up regime with withdrawal of 90% of the culture fluid, 4-day cultivation cycle for Chlorella and 7-day cycle for Botryococcus braunii, gradual raising of carbon dioxide content in the feed water from 0% in the first 24 hours to 2% toward the end of the cultivation cycle, 12-hour light-exposure cycle, and 9-hour light phase ti.

Key words: photobioreactor, microalgae, alternative fuels, isoprenoid oils.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pate R., Klise G., Wu B. — Applied Energy. — 2011. — V. 88. — P. 3377–3388.
2. Odlare M., Nehrenheim E., Ribe V. et al. — Ibid. — 2011. — P. 3280–3285.
3. Metzger P., Largeau C. — Applied Microbiology and Biotechnology. — 2005. — V. 25. — P. 486–96.
4. Yamaguchi K., Nakano H., Murakami M. et al. — Agric Biol. Chem. — 1987. — V. 51. — P. 493–498.
5. Wolf F. R., Nonomura A. M., Bassham J. A. — J. Phycol. — 1985. — V. 21. — P. 388–396.
6. Wake L. V., Hillen L. W. — Biotechnol. Bioeng. — 1980. — V. 22. — P. 1637–1656.
7. Biodiesel Handling and Use Guide. 4-th Edition. — USA: National Renewable Energy Laboratory, 2009.
8. Hillen L. W., Pollard G., Wake L. V. et al. — Biotechnol. Bioeng. — 1982. — V. 24. — P. 193–205.
9. Qin J. Bio-Hydrocarbons from Algae. Impacts of Temperature, Light and Salinity on Algae Growth. — A report for the Rural Industries Research and Development Corporation, 2005.
10. Chu S. P. — The Journal of Ecology. — 1942. — V. 30. — P. 284–325.

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. К. Феррейра Батиста, Х. де Соуза Родригес,
Н. Р. Перейра, М. Г. Хернандез-Терронес,
А. Т. Виейра, М. Ф. де Оливьера

Laboratory of Renewable Energy and Environment of Pontal (LERMAP), Ituiutaba, MG, Brazil,
Institute of Chemistry, Uberlandia, MG, Brazil,
Department of Chemistry, Faculty of Philosophy,
Sciences and Letters of Ribeirao Preto, Ribeirao Preto, SP, Brazil

Использование масла алепского сорго (*Dipteryx alata Vog.*) для получения биодизеля и исследование физико- химических характеристик его смесей с нефтяным дизельным топливом

*Описано производство метиловых и этиловых эфиров масла алепского сорго (*Dipteryx alata Vog.*). Воду и спирты от получаемого биодизеля отделяли простой дистилляцией. Исследованы кислотность, плотность, водное число, вязкость, содержание воды, пероксидное число, внешний вид и число омыления масла, его метиловых и этиловых эфиров и их смесей (B5, B10, B15, B20, B30) с товарным дизельным топливом. Результаты подтверждают возможность получения биодизеля из масла алепского сорго.*

Ключевые слова: алепское сорго, биодизель, переэтерификация, биотопливо.

В настоящее время одним из важнейших направлений науки и технологии является получение и применение топлив [1–5]. Горючие ископаемые — нефть, уголь и природный газ относятся к невозобновляемым источникам энергии. Топлива растительного происхождения — метанол, этанол, растительные масла и биодизель являются возобновляемыми источниками энергии [6, 7]. Они оказывают незначительное влияние на окружающую среду и не нарушают баланс атмосферного углерода.

Растительные и животные жиры состоят из смеси триглицеридов — гидрофобных соединений, образующихся в живых организмах в процессе внутриклеточного обмена веществ. Масла и жирные кислоты занимают важное место в рационе человека, так как они обеспечивают организм энергией и используются в транспорте жирорастворимых витаминов А, D, Е и К. Более того, они являются природны-

ми источниками незаменимых жирных кислот: линолевой и арахидоновой. К наиболее часто встречающимся в природе насыщенным жирным кислотам относятся масляная, каприновая, лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, ненасыщенным — арахидоновая и эруковая [8].

В последние 20 лет увеличилось количество исследований, посвященных технологиям превращения масел и жирных кислот в другие продукты [9, 10]. Разработка методов эпоксидирования, гидрирования и переэтерификации масел в присутствии катализаторов и биокатализаторов позволила получать продукты, являющиеся альтернативой традиционным нефтепродуктам. Например, в процессе переэтерификации вязкость масла снижается, что позволяет применять его в качестве биотоплива [11, 12].

Биодизель представляет собой смесь моноалкиловых эфиров, образующихся из растительного

или животного жира, и жирных кислот. При переэтерификации масло взаимодействует с метанолом или этанолом [13] в присутствии щелочи (алкоголята) или кислоты [14]. Топливо, используемое в дизелях, можно частично или полностью заменить биодизелем. Дизельное топливо, содержащее 2; 5 и 10% биодизеля, называют соответственно B2, B5 и B10, а чистый биодизель — B100. Получение биодизеля возможно из любого животного или растительного жира, жирных кислот и их отходов [15].

В настоящей работе для получения биодизеля использовали масло алепского сорго (*Dipteryx alata Vog.*, сем. бобовые), поскольку оно, несмотря на питательные свойства [2], не является пищевым продуктом. Алепское сорго в Бразилии произрастает на протяженной территории. Его плоды содержат 38,2% жира и 23,9% белка [2]. Несмотря на перспективность применения масла алепского сорго для получения

биодизеля, этому маслу посвящено мало работ. Цель данной работы — экстракция масла александрийского соевого и получение из него метиловых и этиловых эфиров с последующим приготовлением смесей биодизеля и нефтяного дизельного топлива (B5, B10, B15, B20, B30). Результаты испытаний биодизеля и его смесей сравнивали с нормами стандартов ASTM и EN 1424 на биодизель.

Масло получали прессованием семян александрийского соевого с помощью обычного механического пресса согласно методу AOCS (American Oil Chemists Society) Вс 3-49 (1993). Полученное масло фильтровали через стеклянную трубку диаметром 10 см, заполненную хлопком. Для получения алколюлятов метанола и этанола в соответствии с методикой [2] использовали гидроксид калия, метанол и этанол квалификации «чистый для анализа». Смесей масла, спирта и гидроксида калия перемешивали при 40°C в течение 40 мин. Процесс переэтерифика-

ции контролировали посредством тонкослойной хроматографии: подвижная фаза состояла из раствора этилацетата в гексане (5:95). С помощью этого метода фиксировали увеличение полосы биодизеля и уменьшение полосы масла во времени. Биодизель отделяли от глицерина и промывали 0,1 М раствором соляной кислоты с последующей простой перегонкой при 100°C для удаления воды и спирта.

Физические и химические характеристики эфиров определяли в соответствии с методиками AOAC1, ASTM и ABNT. Определяли кислотное число (ASTM D445-03, ASTM D446-95), относительную плотность (AOAC 920, 212, 985), иодное число (AOAC 920, 159), кинематическую вязкость (ASTM D445-03, ASTM E 77-98, ASTM D 446-00), содержание воды (ABNT NBR 11348-05), пероксидное число (AOAC 965.33), число омыления (AOAC-Cd 3-25) и показатель преломления (AOAC-Cc 7-25).

Получение биодизеля с использованием метанола оказалось более эффективным (конверсия масла 91%), чем с использованием этанола (конверсия масла 86%). В таблице приведены характеристики масла, его метиловых и этиловых эфиров и их смесей с нефтяным дизельным топливом. Видно, что кислотное число чистых метиловых и этиловых эфиров (соответственно 0,295 и 0,42 мг КОН/г) не превышает допустимую стандартами ASTM и EN 1424 величину. Кислотное число смесей находится в пределах 0,278–0,32 мг КОН/г. Плотность биодизеля обоих видов и смесей варьирует в пределах 865–878 кг/м³. По этому показателю все продукты удовлетворяют требованиям стандарта EN 1424. Иодное число всех исследованных образцов находится в пределах 6,5–65,31 мг I₂/100 г. Максимально допустимое значение этого показателя, согласно стандарту EN 1424, составляет 120 мг I₂/100 г. По вязкости (1,9–2,08 мм²/с) исследованные образцы

Образцы	Показатели								
	Кислотность, мг КОН/г	Плотность при 20°C, кг/м ³	Иодное число, мг I ₂ /100 г	Вязкость при 40°C, мм ² /с	Содержание воды, млн ⁻¹	Пероксидное число, мг/1000 г	Число омыления, мг КОН/г	Показатель преломления при 40°C	Эфирное число
Масло	0,7324	912,96	65,31	35,4	1546	4	188,2	1,4728	187,44
Биодизель (B100)	0,295/0,420	875/878	56,37/50,9	2,9/3,2	342/420	3/2	173,9/166,82	1,4495/1,4499	173,22/166,14
B5	0,278/0,278	865/865	6,5/7,34	1,9/1,9	—/—	—/—	22,85/22,85	1,4702/1,4706	22,56/22,56
B10	0,28/0,31	869/870	8,14/7,2	1,9/1,96	—/—	—/—	41,18/40,18	1,4692/1,4699	40,77/39,77
B15	0,28/0,31	872/874	16,28/12,3	1,92/1,99	342/420	4/3	47,18/46,69	1,4683/1,4692	46,77/49,28
B20	0,283/0,32	872/874	17,74/13,81	1,94/2,01	—/—	—/—	61,2/60,3	1,4678/1,4679	60,71/59,81
B30	0,285/0,32	877/878	26,0/24,3	2,03/2,08	—/—	—/—	89,25/87,23	1,4647/1,4649	88,69/86,67
Нефтяное дизельное топливо	—	820–865	—	2,5–5,5	500	—	—	—	—
Нормы в соответствии с:									
ASTM	Не более 0,8	—	—	1,9–6	Не более 500	—	—	—	—
EN 1424	Не более 0,5	860–900	Не более 120	3,5–5	Не более 500	—	—	—	—

Примечание: в числителе — метиловые эфиры, в знаменателе — этиловые эфиры.

удовлетворяют требованиям стандарта ASTM (1,9–6 мм²/с), но не удовлетворяют требованиям стандарта EN 1424 (3,5–5 мм²/с).

Содержание воды в масле александрийского сорго (1546 млн⁻¹) превышает допустимое стандартами ASTM и EN 1424 (не более 500 млн⁻¹). Тем не менее, содержание воды в метиловых и этиловых

эфирах составляет соответственно 342 и 420 млн⁻¹, что свидетельствует о целесообразности переэтерификации. Peroксидное число образцов находится в пределах 2–4 мг/1000 г, эфирное число — 22,56–187,44, число омыления — 22,85–188,2 мг КОН/г, показатель преломления при 40°С — 1,4495–1,4729.

Представленные данные подтверждают качество масла александрийского сорго, полученного из него биодизеля и его смесей с нефтяным топливом. Соответствие данных продуктов официальным требованиям к качеству топлива свидетельствует о возможности использования александрийского сорго для получения биодизеля.

Production of methyl and ethyl ethers of Baru oil (Dipteryx alata Vog.) is described. Water and alcohols are removed from the obtained biodiesel by simple distillation. The acidity, density, iodine number, water content, peroxide number, external appearance, and saponification number of the oil and its methyl and ethyl ethers and their blends (B5, B10, B15, B20, and B30) with commercial diesel oil are investigated.

Key words: Baru, biodiesel, transesterification, biofuel.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dabdoub M. J., Bronzel J. L. — Quim. Nova — 2009. — V. 32. — P. 776–792.
2. Takemoto E., Okada I. A., Garbelotti M. L. — Rev. Inst. Adolfo Lutz. — 2001. — V. 60. — P. 113–117.
3. Arakaki H. A., Scheidt G. N., Portella A. C. et al. — Interacoes. — 2009. — V. 10. — P. 31–39.
4. Neopomuceno D. L. M. — Mastergrade dissertation. — Universidade catolica de Goias, ecologia e producao sustentavel, 2006.
5. Robinson J. B. — Energy Policy. — 1991. — V. 19. — N 7. — P. 631–645.
6. Oliveira M. F., Saczk A. A., Okumura L. L. et al. — Energy & Fuels. — 2009. — V. 23. — P. 4853–4859.
7. Rodrigues H. S. — Doctorgrade tesis. — FFCLRP-USP, 2007.
8. Guarieiro L. L. N., Pinto A. C., Aguiar P. F. et al. — Quim. Nova. — 2008. — V. 31. — N 2. — P. 421–426.
9. Gonsalves L. A. G. — Oleos e Graos. — 1996. — V. 5. — P. 27.
10. Abolle A., Kouakou L., Planche H. — Biomass and Bioenergy. — 2009. — V. 33. — N 9. — P. 1116–1121.
11. Demirbas A. — Energy Conversion and Management. — 2009. — V. 50. — N 1. — P. 14–34.
12. Demirbas A. — Fuel Energy Policy. — 2007. — V. 35. — N 9. — P. 4661–4670.
13. Gerpen J. V. — Fuel Processing Technology. — 2005. — V. 86. — N 10. — P. 1097–1107.
14. Vicente G., Martinez M., Aracil J. — Bioresource Technology. — 2007. — V. 98. — N 9. — P. 1754–1761.
15. Oliveira M. F., Vieira A. T., Batista A. C. F. et al. — Journal of Biomedicine and Biotechnology, in press, 2011 (<http://www.hindawi.com/journals/jbb/aip/238474/>).

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 свободного углерода. Приведены механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

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

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.

С. Е. Бабаш, П. О. Гуськов, А. А. Сидоренко,
А. Г. Остахов, С. Ю. Коновалов, А. С. Трофимова

ООО «ВНИИОС-наука» (г. Москва),
ООО «Томскнефтехим» (г. Томск)

Влияние метанола на технологию пиролиза углеводородного сырья

Приведены данные о содержании примесей кислородсодержащих соединений в сырье этиленового производства ЭП-300, распределении примесей и образующихся из них соединений в газообразных, жидких продуктах пиролиза и конденсате пара разбавления, в водных и углеводородных потоках установки подготовки пирогаза к компремированию и водных потоках узла генерации пара разбавления. Показано влияние образующихся кислородсодержащих соединений на водно-химический режим узла получения пара разбавления.

Ключевые слова: пиролиз, этиленовое производство, пирогаз, пар разбавления, примеси, метанол, формальдегид, альдегиды.

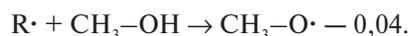
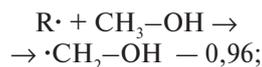
Установки пиролиза, эксплуатируемые в России в настоящее время, были спроектированы и построены в конце прошлого века для получения низших олефинов термическим пиролизом прямогонных бензиновых фракций и рециклового этана. В процессе эксплуатации установок стали использоваться другие виды сырья — дистилляты газовых конденсатов, легкие фракции побочных продуктов переработки нефти и сжиженные углеводородные газы (СУГ) с постепенным увеличением доли последних в структуре перерабатываемого сырья.

Переход к пиролизу газового сырья значительно меняет технологический режим процесса. Это связано как со спецификой пиролиза легких углеводородов и первичного фракционирования пирогаза, так и с влиянием сопутствующих примесей, в частности метанола.

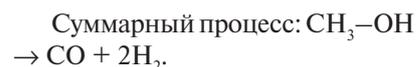
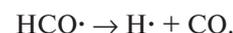
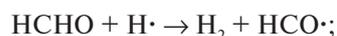
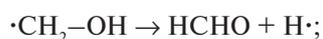
Влияние метанола на процесс пиролиза неоднозначно. В работах [1, 2], посвященных исследованию поведения кислородсодержащих соединений в процессе пиролиза, показано, что метанол при пиролизе совместно с различными углеводородами является эффективным

инициатором, в результате чего выход олефинов увеличивается. Однако рассмотрение значений энергии связи в молекулах углеводородов и кислородсодержащих соединений показывает, что термическая устойчивость последних выше, чем углеводородов: С—С в *n*-парафинах — 328–335 кДж/моль, CH₃—ОН — 381 кДж/моль, CH₂СН=О — 468 кДж/моль.

Хотя значения энергии связи по данным разных авторов несколько различаются, связи С—О и О—Н в молекулах кислородсодержащих соединений всегда более устойчивы, чем связь С—С в молекулах углеводородов [3–5]. Поэтому при совместном пиролизе углеводородов и кислородсодержащих соединений первичным источником радикалов будут углеводороды. Расчетные доли радикалов — продуктов пиролиза метанола при 800 °С следующие:



Основным образующимся радикалом можно считать $\cdot CH_2-OH$.



Установлено, что инициирующее действие метанола тем больше, чем тяжелее сырье [5]. Данный факт, по-видимому, объясняет отсутствие заметного увеличения выхода низших олефинов при совместном пиролизе СУГ и метанола. Важно отметить, что конечными продуктами разложения метанола являются водород, оксид углерода и формальдегид, что увеличивает эксплуатационные расходы на очистку и разделение продуктов пиролиза.

Для оценки состава и содержания примесей, присутствующих в бензиновом и газовом сырье, водяном паре разбавления, а также в углеводородных и водных потоках после пиролиза анализировали состав пироконденсата и определяли содержание метанола и альдегидов в конденсате водяного пара разбавления после печей пиролиза. Также анализировали водные и углеводородные потоки установки подготовки пирогаза к компремированию, определяли суммарное содержание альдегидов во фракции пироконденсата н.к.—85 °С и остатке >185 °С.

Схема производства ЭП-300

приведена на **рисунке**. Анализ содержания примесей в исходной паросырьевой смеси и подтоварной воде из емкостей хранения сырья (**табл. 1**) показывает, что метанол присутствует во всех видах сырья. Наибольшее количество метанола содержится в подтоварной воде, что свидетельствует о необходимости периодического дренирования подтоварной воды из емкостей хранения сырья. Метанол в печи пиролиза поступает в основном вместе с СУГ, альдегиды — в составе пара разбавления.

Анализ продуктов пиролиза паросырьевых смесей бензина и СУГ свидетельствует о частичном разложении метанола с образованием альдегидов, концентрирующихся в жидких продуктах пиролиза и конденсате пара разбавления (**табл. 2**).

Основное количество неразложившегося в печах метанола переходит в водный конденсат, распределяясь в дальнейшем во всех водных потоках системы водной промывки пирогаза и системы генерации пара разбавления (**табл. 3**).

Образовавшиеся при пиролизе альдегиды более равномерно распределяются по водным и углеводородным потокам и переходят в водный конденсат пара разбавления и в жидкие продукты пиролиза. Причем в легкой смоле пиролиза их содержание почти вдвое больше, чем в тяжелой смоле. В **табл. 4** приведено содержание примесей в углеводородных потоках установки подготовки пирогаза к компримированию.

Анализ данных о содержании метанола и альдегидов в водных

потоках (см. табл. 3) и углеводородных продуктах пиролиза (см. табл. 4) показывает, что примеси распределяются по всем потокам, причем наибольшее их количество содержится в водных потоках.

Следует отметить, что содержание примесей в потоках установки подготовки пирогаза к компримированию складывается из суммарного количества метанола и альдегидов, выходящих из печей пиролиза, и примесей, содержащихся в циркулирующих потоках и потоках сдувок. Это приводит к накоплению примесей в циркулирующих потоках: воде из Е-5, используемой для орошения К-3, воде из Е-5 для получения пара разбавления, потоке пироконденсата, направляемом в К-1.

Недостаточная очистка химически загрязненной воды, исполь-

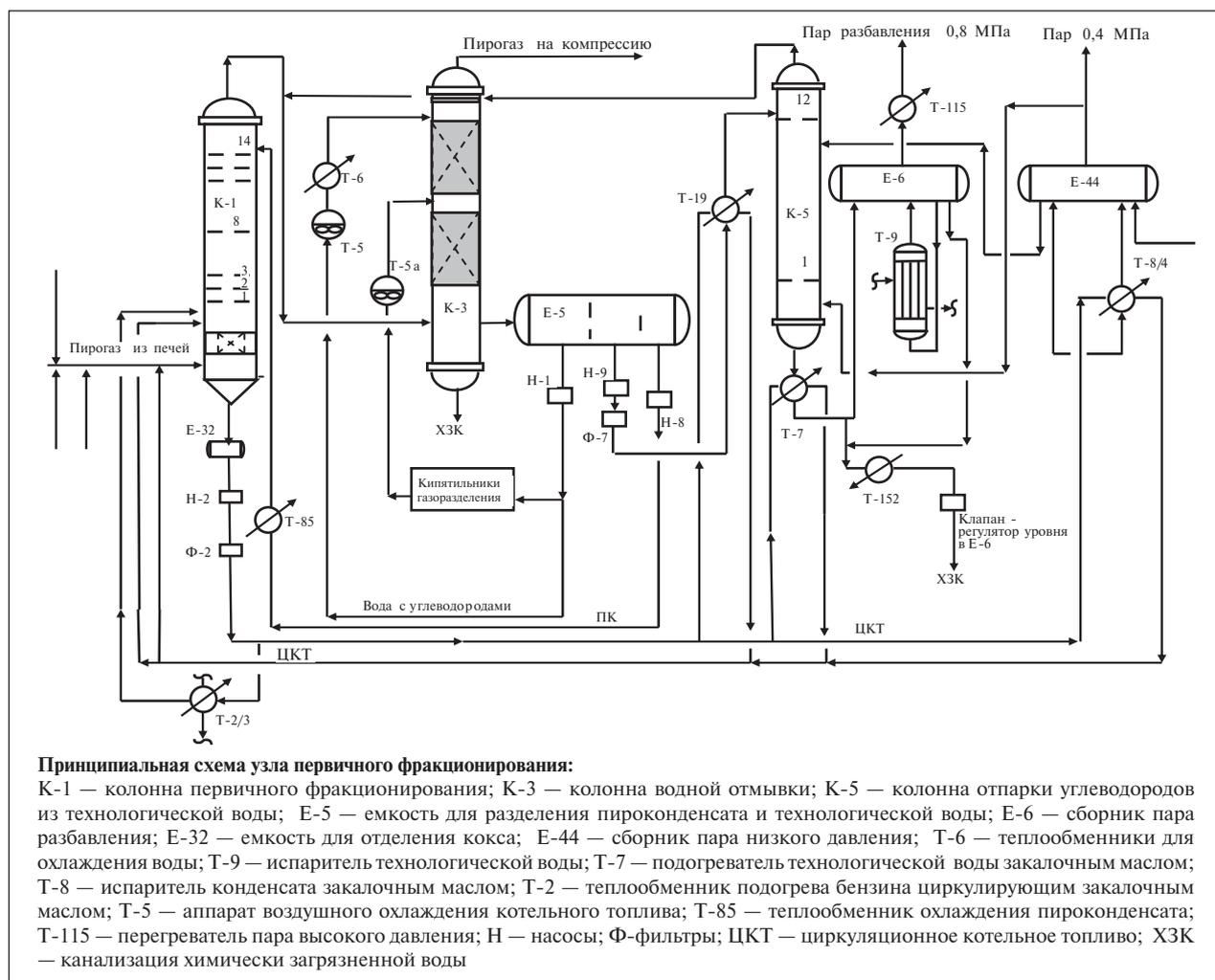


Таблица 1

Технологический поток	Точка отбора	Содержание, % мас.		
		метанола	суммы альдегидов	формальдегида
СУГ, в том числе рецикл	Перед печами	0,3067	—	Следы
Бензин	После Т-2	Не более 0,001	0,0005	—
Пар разбавления	После Т-115	0,024	0,0081	0,0014
Подтоварная вода из емкостей хранения				
СУГ	Е-101	31	0,012	—
бензина	Е-1/8	48	0,0003	—

Таблица 2

Продукты пиролиза	Содержание		
	метанола, % мас.	суммы альдегидов, % мас.	аммиака, % об.
<i>Пиролиз СУГ</i>			
Пирогаз	0,0267	—	0,0008
Пироконденсат			
фракция н.к.—185°С	Не определяли	0,018	—
остаток >185°С	Не определяли	0,01	—
Водный конденсат	0,23	0,027	—
<i>Пиролиз бензина</i>			
Пирогаз	0,001	—	0,013
Пироконденсат			
фракция н.к.—185°С	Не определяли	0,021	—
остаток >185°С	Не определяли	0,01	—
Водный конденсат	0,015	0,006	—

зуемой для получения пара разбавления давление 0,8 МПа, приводит к забивке теплообменников Т-7 и испарителей Т-9 твердыми отложениями. При этом в испарителях Т-9 температура выше, чем в теплообменниках Т-7, поэтому условия для протекания реакций конденсации и полимеризации более благоприятны, и отложений в трубках аппарата образуется больше. В результате в течение межремонтного пробега уста-

новки выработка пара давления 0,8 МПа уменьшается. Это приводит к необходимости увеличения подпитки свежим паром давления 1,2 МПа до 75% от общего потребления пара цехом пиролиза и, соответственно, увеличению сброса воды в канализацию. Все это существенно ухудшает экологические и технико-экономические показатели производства.

Для определения источника образования твердых отложений

с поверхности паросборника Е-6 были отобраны пробы, которые анализировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для сополимера стирола с винилтолуолом (70:30) и дополнительные полосы, которые могут быть отнесены к неорганическим соединениям SiO₂ и Fe₂O₃. Содержание сополимеров в пробах составляло 26,6% мас.

На основании анализа содержания метанола и альдегидов в потоках до и после печей пиролиза рассчитывали баланс поступающих в печи пиролиза примесей и образующихся из них при пиролизе соединений. Баланс составляли для наиболее типичных условий работы установки: расход СУГ — 77 т/ч, в том числе 7 т/ч рециклового пропана, расход бензина — 18,5 т/ч, расход рециклового этана — 10 т/ч, расход воды для получения пара разбавления — 55 т/ч. Содержание метанола и альдегидов в сырье и продуктах пиролиза приведено в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что в целом в печи пиролиза вместе с СУГ и паром разбавления поступает около 140 кг/ч метанола и 1,8 кг/ч альдегидов с паром разбавления. В печах метанол разлагается с образованием альдегидов и оксида углерода. Из печей выходит 95,4 кг/ч метанола и 12,4 кг/ч альдегидов, распределяющихся в потоках продуктов пиролиза и конденсата пара разбавления.

Таблица 3

Точка отбора	Содержание				
	растворенных углеводородов, млн ⁻¹			альдегидов, % мас.	метанола, % мас.
	бензола	толуола	стирола		
Конденсат пара из К-5	152	84	101	0,0041	0,9
Куб К-5 (вода)	Следы	Следы	Следы	0,021	0,016
Е-44 (вода)	То же	То же	То же	Менее 0,0002	0,00037
Конденсат пара давлением 0,4 МПа (Е-44 из линии продувки)	Отс.	Отс.	Отс.	Менее 0,0002	0,0004
Конденсат пара давлением 0,8 МПа (после Т-115)	То же	То же	То же	0,0014	0,0204
Циркуляционная вода из Е-5 (Н-1)	495	531	893	0,027	0,292
Циркуляционная вода из Е-5 (Н-9)	157	138	388	0,02	0,38
Е-6 из линии продувки Т-9	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	0,0154
Сверху К-3	Не определяли	Не определяли	Не определяли	0,042–0,188	0,7–1,12

Таблица 4

Точка отбора	Содержание, % мас.	
	альдегидов	метанола
Верх К-27	0,023	0,0063
Е-5 (пироконденсат)	0,018	0,0071
Куб К-27	0,021	Следы
Т-390	0,010	0,011
Куб К-20 (пироконденсат)	0,015	Следы
Куб К-6 (пироконденсат)	0,106	0,0047
Верх К-3 (пироконденсат)	0,072	Не определяли
Верх К-3 (пирогаз)	0,031	0,125

Примечание. Колонна К-27 предназначена для выделения фракции С₅ из кубовых продуктов колонн К-20 и К-6, колонна К-20 — для выделения бутилен-дивиниловой фракции из широкой фракции С₄–С₉, колонна К-6 — для отпарки легких углеводородов из потока, поступающего из емкости-отстойника Е-5.

Таблица 5

Расход кислородсодержащих соединений, кг/ч	Печи пиролиза		
	СУГ	бензина	этана
<i>Метанол</i>			
Поступило в печи	138,8	0,78	0,41
Разложилось в печах	44,4 (32%)	0,17 (21%)	0,086 (21%)
Вышло из печей	94,43	0,62	0,32
<i>Альдегиды</i>			
Поступило в печи	1,27	0,32	0,17
Образовалось в печах	10,45	0,09	0,06
Вышло из печей	11,72	0,41	0,23
<i>Оксид углерода</i>			
Образовалось в печах из метанола	29,1	Следы	Следы

В печах пиролиза СУГ разлагается 44,4 кг/ч метанола из поступающих 138,8 кг/ч, образуется 10,5 кг/ч альдегидов (8% от разложившегося метанола) и 29,1 кг/ч оксида углерода (27% от всего оксида углерода, образовавшегося при пиролизе). В печи пиролиза бензина разлагается 0,17 кг/ч метанола из поступивших 0,78 кг/ч, образуется 0,09 кг/ч альдегидов (12,1% от разложившегося метанола) и 0,06 кг/ч оксида углерода (0,3% от всего оксида углерода, образовавшегося при пиролизе). В этановой печи

разлагается 0,086 кг/ч метанола из 0,41 кг/ч поступивших, образуется 0,066 кг/ч альдегидов (17,1% от разложившегося метанола) и незначительное количество оксида углерода (3,9% от всего оксида углерода, образовавшегося при пиролизе).

Необходимо отметить, что содержание метанола в сырье пиролиза непостоянно, о чем свидетельствуют результаты анализа проб, отобранных в разное время. Содержание метанола в сырье, как правило, зависит от качества

отстаивания сырья в подтоварных емкостях перед печами пиролиза, а также от времени года. Так, в зимнее время содержание метанола в сырье пиролиза выше, что связано с необходимостью подачи метанола в трубопроводы для исключения гидратообразования.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено:

- в печах пиролиза СУГ разлагается 32% метанола, из них до альдегидов — 8%, до оксида углерода — 24%;

- в печах пиролиза бензина разлагается 21% метанола, из них до альдегидов — около 12%, до оксида углерода — около 9%; в такой же пропорции метанол разлагается в этановой печи;

- распределение метанола и альдегидов, выходящих из печей пиролиза, в водных и углеводородных потоках установки подготовки пирогаза к компримированию приводит к накоплению этих примесей в циркулирующих потоках и сдвухах, а также в аппаратах установки;

- примеси метанола и альдегидов в потоке пирогаза (расход соответственно 90,6 и 22,5 кг/ч) снижают эффективность работы цеолитов узла осушки пирогаза и катализаторов установки газоразделения, резко ухудшают условия эксплуатации узла щелочной очистки пирогаза по причине образования большого количества «красного масла» — продуктов альдольной конденсации, а также значительного перерасхода щелочи.

Data on the content of oxygen-containing compounds as impurities in the feedstock of ethylene plant EP-300, the distribution of the impurities and the compounds derived from them in the gaseous and liquid pyrolysis products, dilution steam condensate, water and hydrocarbon streams of the plant preparing pyrogas for compression, and in water streams of the dilution steam generation unit are cited. The influence of the oxygen-containing compounds on the water-chemical regime of the dilution steam generation unit is shown.

Key words: *pyrolysis, ethylene plant, pyrogas, dilution steam, impurities, methanol, formaldehyde, aldehyde.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозольных реакций. — М.: Наука, 1971. — С. 350.
2. Жоров Ю. М., Волохова Г. С., Васильева И. И. и др. — Нефтехимия. — 1984. — Т. 24. — № 1. — С. 38–44.
3. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. Кондратьева В. Н. — М.: Наука, 1974. — С. 351.
4. Веденев В. И., Кубкало А. А. Константы скорости газозольных мономолекулярных реакций. — М.: Наука, 1972. — С. 164.
5. Allara D. L., Edelson D. — Internat. J. Chem. Kinetics. — 1975. — N 2. — P. 33.

Д. А. Луканов, И. Е. Кузора, Л. К. Лубсандоржиева, В. А. Тыщенко
 ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт
 по нефтепереработке» (г. Новокуйбышевск),
 ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (г. Ангарск)

Управление качеством продукции газофракционирующей установки в ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» выбором оптимальных зон регулирования

В результате обследования газофракционирующей установки на НПЗ ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» выявлены причины нестабильности качества вырабатываемой пропановой фракции. С использованием программного модуля «HYSYS PLANT» найдены зоны колонны, определяющие качество дистиллятного и кубового продуктов.

Ключевые слова: газофракционирующая установка, предельная головка стабилизации, пропановая, бутановая, пентановая фракции, зоны контрольных тарелок, регулирование режима работы колонны.

Газофракционирующая установка ГФУ-1 на НПЗ ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» предназначена для выделения пропановой, бутановой и пентановой фракций из смеси предельных головок стабилизации, получаемых на установках АВТ-6 и АТ ГК-3. Сырье с температурой 60°C для отделения пропановой фракции поступает в колонну К-1, оборудованную 39-ю S-образными тарелками. Из куба К-1 бутан-пентановая фракция направляется в колонну К-2, в которой разделяется на бутановую и пентановую фракции. Сверху колонны К-2 выводится бутан, снизу — пентановая фракция. Подача тепла в колонны осуществляется с помощью выносных ребойлеров, обогреваемых водяным паром.

Несмотря на практически постоянное качество нефтяного сырья и стабильность загрузки установок АВТ, состав предельной головки меняется в достаточно широком интервале (рис. 1). Содержание углеводородов C_4-C_5 в дистилляте колонны К-1 (пропановой фракции) не должно пре-

вышать 3% мас., углеводородов C_5 в дистилляте колонны К-2 — 3% мас., углеводородов C_4 в остатке колонны К-2 — 2% мас.

Очевидно, меняющийся состав сырья, т. е. изменение отношения содержаний компонентов в парах C_2 и C_3 , C_3 и C_4 , C_4 и C_5 обуславливает необходимость соответствующего изменения технологического режима для поддержания постоянного состава пропановой и бутан-пентановой фракций К-1. Однако автомати-

ческое регулирование по температурам сверху и внизу колонны К-1, принятое на данной установке по регламентной схеме, поддерживает эти температуры на уровне уставки, а не корректирует их в соответствии с изменением состава сырья. Вследствие этого при постоянных температурах сверху и внизу колонны К-1 и колебании состава сырья качество дистиллята и остатка зависит от отношения содержаний компонентов в исходной смеси. Так,

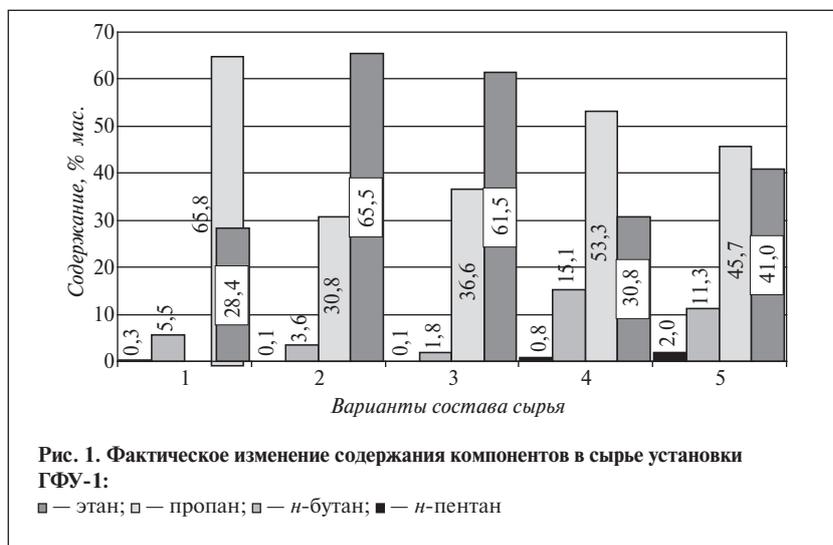


Рис. 1. Фактическое изменение содержания компонентов в сырье установки ГФУ-1:
 ■ — этан; □ — пропан; ▨ — n-бутан; ▩ — n-пентан

Показатели	Ректификационная колонна	
	К-1	К-2
Температура сырья, °С	60	Определяется температурой внизу К-2
Расход сырья, м ³ /ч	20	Определяется расходом остатка К-2
Давление вверху колонны, МПа	1,45	0,6
Номер тарелки подачи сырья	15/21/25	25
КПД контактных устройств, %	70	70

при фиксированной температуре вверху колонны К-1 и изменении качества сырья в диапазоне, приведенном на рис. 1, рассчитанное возможное содержание компонентов С₄–С₅ в дистилляте составляет от 3,5 до 12,5% мас. При этом допустимое содержание этих компонентов — не более 3% мас. При существующей схеме управления температурами вверху и внизу колонны К-1 на практике периодически наблюдалось несоответствие качества вырабатываемых продуктов требованиям, главным образом по содержанию в дистилляте компонентов С₄.

Как показывают упрощенные расчеты колонны К-1, при пяти представленных на рис. 1 составах сырья эффективность разделения требуемого качества пропановой фракции. При условии содержания бутана в пропановой фракции не выше 1,36% мас. (1% мол.) эффективность разделения примерно одинакова и равна 11 теоретическим тарелкам.

Для ректификации смеси переменного состава нами предложено выявить локальные зоны постоянных температур по высоте колонны, обуславливающие содержание пропана в остаточном и бутана в дистиллятном продуктах. Для определения этих зон для пяти вариантов состава сырья (см. рис. 1) были проведены математические исследования в программном модуле «HYSYS PLANT». Технологические условия, принятые в расчетах, представлены в таблице.

При выборе зон постоянных температур отгонной и укреп-

ляющей секций колонны, одновременно являющихся зонами, в которых расположены контрольные тарелки, проводили расчеты для трех случаев подачи сырья в колонну К-1: на 15-ю, 21-ю и 25-ю тарелки (рис. 2, а–в) и пяти вариантов подачи сырья (см. рис. 1).

Видно, что зоны постоянных температур смещены к центру колонны. Зоны, определяющие качество соответственно дистиллятного и кубового продуктов находятся в верхней и средней частях колонны. Основным отличием второго и третьего вариантов подачи сырья от первого является расположение контрольных тарелок относительно тарелки питания. При подаче питания на 15-ю тарелку (см. рис. 2, а) зоны, определяющие качество дистиллятного и остаточного продуктов, располагаются в укрепляющей секции колонны. При этом зона,

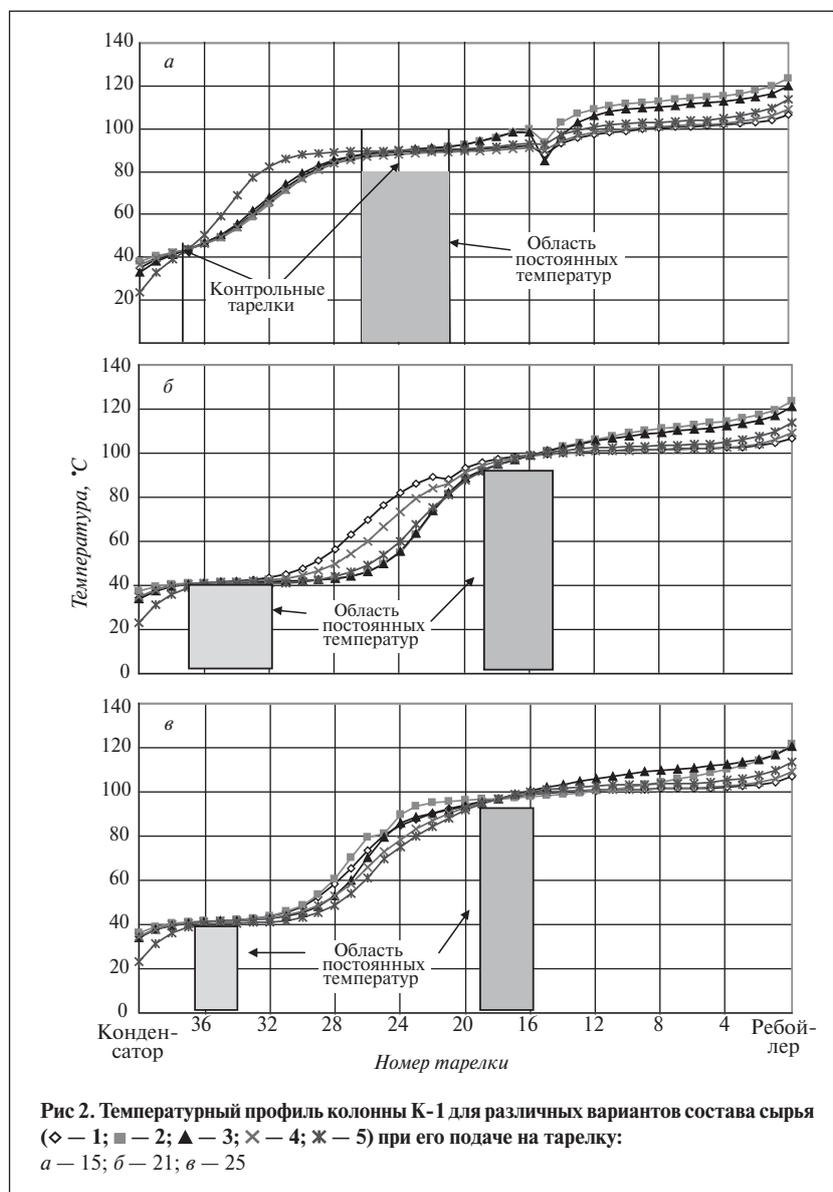


Рис 2. Температурный профиль колонны К-1 для различных вариантов состава сырья (◇ — 1; ■ — 2; ▲ — 3; × — 4; ж — 5) при его подаче на тарелку: а — 15; б — 21; в — 25

определяющая качество кубового продукта, занимает 5–6 тарелок, тогда как зона, определяющая качество дистиллята, локализована на одной тарелке — 37. При подаче сырья на 21-ю и 25-ю тарелки (см. рис. 2, б и в) зоны, определяющие качество продуктов, находятся в разных секциях колонны. В верхней секции располагается область, определяющая качество дистиллята (33–37 тарелки, диапазон температур 39–42°C), в нижней секции находится зона, определяющая качество остатка (14–19 тарелки, диапазон температур 95–102°C). Протяженность обеих зон составляет 3–5 тарелок.

Кривые на рис. 2, б и в имеют подобный характер. В отличие от варианта с подачей питания на тарелку 15, вид кривых профиля температур не меняется на контактных устройствах, расположенных рядом с тарелкой питания. Градиент температуры не превышает 1° на протяжении 3–4 тарелок. При подаче питания на 15-ю тарелку (см. рис. 2, а) разность температур двух тарелок, смежных с верхней контрольной, составляет по расчетным данным 2–3°C. С термодинамической точки зрения варианты подачи питания на 25-ю и 21-ю тарелки колонны более благоприятны.

Для процесса разделения бинарной смеси, реализуемого в колонне К-2 при получении бутановой и пентановой фракций, при текущей эффективности колонны схема управления температурами вверх и вниз при фиксированном давлении является допустимой. Рекомендуемый диапазон

температур: вверх — 55–58°C, вниз — 98–100°C.

Таким образом, в результате проведенных математических исследований работы установки ГФУ-1 на НПЗ ОАО «АНХК» выявлено, что эффективное и оперативное управление разделением пропан-бутан-пентановой фракции в колонне К-1 при изменении сырья возможно при изменении зон контроля процесса. Предложено вместо температур вверх и вниз осуществлять управление в зонах контрольных тарелок: для регулирования качества дистиллята — на 33–37 тарелках, качества остатка — на 14–19 тарелках. Разность температур на смежных тарелках в зонах контроля не должна превышать 1°. Требуется также подавать сырье на 21-ю или 25-ю тарелку. Контроль температур вверх и вниз колонны К-2 необходимо оставить прежним.

Приведенные выше рекомендации мероприятия были реализованы в ходе фиксированного пробега на установке ГФУ-1. Сырье в колонну К-1 подавали на 25-ю тарелку. Контроль качества пропановой фракции осуществляли по температуре на 16-й тарелке, содержания пропана в остатке — по температуре на 37-й тарелке. На 16-й тарелке температуру в диапазоне 97–99°C регулировали подачей пара в ребойлер, расход острого орошения контролировали таким образом, чтобы температура на 37-й тарелке сохранялась на уровне 40–42°C, а разность температур 35-й и 37-й тарелок не превышала 2°.

При выполнении этих условий в период фиксированного пробега в отобранных пробах пропановой фракции колонны К-1 содержание бутана не превышало 0,3% мас., в остатке содержание пропана не превышало 0,1% мас. Эти значения соответствовали расчетным и находились в пределах допустимых регламентных норм.

Результаты фиксированного пробега показали:

- определенные в ходе предварительных расчетов позиции контрольных тарелок позволяют управлять качеством продуктов колонны К-1 при различных составах сырья;

- была подтверждена роль температур в зонах контрольных тарелок, определяющих качество продуктов колонны К-1; при этом температуры тарелок 37 и 35 позволяют регулировать качество пропановой фракции по содержанию в ней бутана, температура 16-й тарелки позволяет регулировать качество бутан-пентановой фракции по содержанию в ней пропана;

- соблюдение температурного режима контрольных тарелок обеспечивает получение кубового продукта с содержанием пропана не более 0,1% мас. и дистиллятного продукта с содержанием бутана не более 0,3% мас.;

- большая в сравнении с традиционной схемой управления (по температурам вверх и вниз колонны) информативность системы позволяет управлять технологическими параметрами колонны с минимальными потерями качества продуктов.

The reasons for unsteady quality of the propane fraction produced have been found by investigation of the plant at the refinery of JSC Angarsk Petrochemical Company. The areas of the column that govern the quality of the distilled and bottom products have been detected by using the HYSYS PLANT software module.

Key words: *gas-fractionating plant, limiting stabilization head, propane, butane, and pentane fractions, areas of control plates, column operation regime control.*

Технология регенерации отработанного моторного масла

Исследован процесс двухступенчатой деасфальтизации гудрона с добавлением отработанного моторного масла на вторую ступень. Разработана технология регенерации отработанного масла с использованием процесса двухступенчатой деасфальтизации. Деасфальтизат второй ступени может использоваться в качестве базового масла.

Ключевые слова: двухступенчатая деасфальтизация, отработанное моторное масло, коагуляция, деасфальтизат второй ступени, гудрон, пропан.

Для получения остаточных моторных масел на первой ступени деасфальтизации и высоковязких цилиндрических масел и масел для прокатного оборудования на второй ступени деасфальтизации разработаны и внедрены в производство три варианта двухступенчатой деасфальтизации гудронов пропаном. Это деасфальтизация на второй ступени по пропано-масляной фазе, по промежуточной фазе и по асфальтовой фазе [1–4].

Деасфальтизация по пропано-масляной фазе не обеспечивает получение деасфальтизата требуемого качества, так как в пропано-масляной фазе содержание асфальтенов и смол невелико. Асфальтены сильно диспергированы в фазе масла и находятся в лиофильном коллоидном состоянии. В этом состоянии асфальтены и смолы не склонны к коагуляции, получаемый деасфальтизат имеет темный цвет и высокую коксуемость.

Деасфальтизация по промежуточной фазе, выводимой из перевернутого аккумулятора первой колонны деасфальтизации, по выходу и качеству деасфальтизата занимает среднее положение между тремя рассматриваемыми вариантами.

Лучшим вариантом, несмотря на чрезвычайно высокий расход пропана, следует признать де-

асфальтизацию по асфальтовой фазе. В этом варианте на второй ступени деасфальтизации вырабатывается качественный деасфальтизат, так как коагуляция асфальтенов и смол осуществляется из фазы с крупными частицами асфальтенов, в которой они находятся в лиофобном состоянии.

В связи с заменой тарельчатых устройств на регулярные насадочные противоточные устройства в вакуумных колоннах установок атмосферно-вакуумной перегонки, предназначенных для получения масляных дистиллятов, отбор вакуумных дистиллятов резко увеличился, гудроны стали более тяжелыми. В результате отбор деасфальтизата от гудрона снизился с 25–30 до 13–16%, почти вдвое снизилась выработка остаточных масел, и в первую очередь моторных масел [5].

Для того чтобы несколько компенсировать уменьшение выработки остаточных масел, были проведены исследования, направленные на регенерацию отработанных моторных масел с использованием процесса двухступенчатой деасфальтизации, которая включает:

- подачу гудрона в верхнюю часть экстракционной зоны и подачу жидкого пропана в нижнюю часть экстракционной зоны первой колонны деасфальтизации;

- контактирование растворителя и сырья в экстракционной зоне с образованием пропано-масляной и асфальтовой фаз благодаря коагуляции асфальтенов и смолистых веществ;

- освобождение пропано-масляной фазы от нежелательных компонентов в результате нагревания и отстаивания в верхней части колонны деасфальтизации;

- освобождение асфальтовой фазы от масляных компонентов в результате отстаивания в нижней части колонны деасфальтизации;

- подачу подогретой асфальтовой фазы в верхнюю часть экстракционной зоны и подачу жидкого пропана в нижнюю часть экстракционной зоны второй колонны деасфальтизации;

- контактирование растворителя с компонентами асфальтовой фазы с образованием второй пропано-масляной и второй асфальтовой фаз в результате коагуляции асфальтенов и смолистых веществ;

- освобождение второй пропано-масляной фазы от нежелательных компонентов в результате нагрева и отстаивания в верхней части второй колонны деасфальтизации;

- освобождение асфальтовой фазы от масляных компонентов в результате отстаивания в нижней части второй колонны деасфальтизации [6].

Ранее в гудронах сернистых нефтей содержание желательных углеводов с показателем преломления при 20°С менее 1,53 составляло 36–43%, а на современном этапе нефтепереработки — немногим более 20% [7, 8]. Если ранее в составе асфальтов, полученных из гудронов сернистых нефтей, содержание парафино-нафтеновых углеводов составляло 20–25% от их содержания в гудроне, то на современном этапе — менее 10%.

В разработанной технологии в раствор асфальта первой степени деасфальтизации вводится отработанное обезвоженное моторное масло, не содержащее механических примесей. Полученная смесь подается на вторую степень деасфальтизации. Ниже приведены характеристики отработанного моторного масла.

Плотность при 20°С, кг/м ³	924
Показатель преломления при 20°С	1,5009
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с.....	9,32
Содержание серы, % мас.....	0,95
Зольность, % мас.....	0,53
Кислотное число, мг КОН/г	0,85
Температура вспышки в открытом тигле, °С	205
Содержание воды, %	Отс.
Содержание механических примесей, %	Отс.

При работе двигателя внутреннего сгорания моторное масло при

Показатели	Деасфальтизат второй степени деасфальтизации	
	гудрона	смеси гудрона и отработанного моторного масла
Выход, % мас.	6,4	17,8
Плотность при 20°С, кг/м ³	940	910,6
Молекулярная масса	570	467
Вязкость при 100°С, мм ² /с	45,27	24,8
Содержание серы, % мас.	1,6	1,26
Коксуемость, % мас.	2,83	0,75

высоких температурах и повышенных удельных нагрузках претерпевает химические превращения. Углеводороды масла подвергаются окислению, полимеризации, разложению с последующей конденсацией. Вязкость моторного масла повышается в результате образования смол, асфальтенов и других высокомолекулярных соединений. Кислотное число также повышается. Из-за наличия нерастворимых осадков происходит постепенный переход масла в коллоидное состояние. Образующаяся в этих условиях дисперсная фаза, состоящая из мелких твердых частиц, не склонна к коагуляции, поэтому отработанное моторное масло не поддается регенерации обычными способами [9–11].

Известный процесс регенерации отработанных моторных масел «Ульрих», первой стадией которого является деасфальтизация отработанного масла, включает несколько дополнительных стадий очистки. После деасфальтизации отработанного моторного масла получается темный продукт, содержащий смолы и асфальтены, который осветляют с использованием вакуумной перегонки. На третьей стадии для улучшения качества деасфальтизата проводят

его гидроочистку. Каждый этап регенерации сопряжен с большими потерями. Кроме того, на завершающей стадии требуется очистка продукта глиной [10].

Для того чтобы перевести отработанное моторное масло из лиофильного мелкодисперсного в лиофобное крупнодисперсное состояние, необходима смесь асфальтенов. В разработанной нами технологии для коагуляции крупнодисперсных асфальтенов с минимальным количеством мелкодисперсных требуется лишь совместная деасфальтизация пропаном [4, 12]. В таблице приведены характеристики деасфальтизатов второй степени, деасфальтизации гудрона и смеси гудрона и отработанного моторного масла.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана промышленная технология регенерации трудноутилизуемых отработанных моторных масел с использованием процесса двухступенчатой деасфальтизации гудрона, позволяющая увеличить выход деасфальтизата для получения высоковязких масел.

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

The process of two-stage deasphalting of heavy resid with addition of used (waste) motor oil in the second stage is studied. A technology has been developed for used oil regeneration using two-stage deasphalting process. The second-stage deasphalted oil can be used as the base oil.

Key words: two-stage deasphalting, used motor oil, coagulation, second-stage deasphalted oil, heavy resid, propane.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Школьников В. М. Автореферат канд. дисс. — М., 1964.
2. Bray V. B., Swift C. E. Carr Y. — Oil and Gas J. — 1932. — V. 32. — N 24. — P. 66–69;
3. Marple S., Train J., Fester F. — Chem. Eng. Progr. — 1961. — V. XII. — N 57. — P. 44–48.
4. Пат. 2235110 (РФ).
5. Богатых К. Р. — Докт. дисс. — Уфа, 1989.
6. Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Ч. III. — М.: Химия, 1966. — С. 155–157.
7. Губенко И. Б., Карасева А. А., Черножуков Н. И. — ХТТМ. — 1962. — № 6. — С. 21–23
8. Хайрудинов И. Р., Сайфуллин Н. Р. и др. Энергосберегающие процессы деасфальтизации остатков нефти. — Уфа: УНИ, 1993. — 70 с.
9. Венцель С. В. Применение смазочных масел в двигателях внутреннего сгорания. — М.: Химия, 1979. — 840 с.
10. Чуришук Е. С., Коваленко В. П. и др. Современные способы и средства регенерации отработанных масел. Тематический обзор. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. — 76 с.
11. Бухтер А. И., Непогодыев А. В. Переработка отработанных минеральных масел. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. — 66 с.
12. Золотарев П. А. — ХТТМ. — 1984. — № 10. — С. 16–19.

Вниманию специалистов!

**Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров,
А. Ю. Налетов, С. А. Сеницин, В. В. Скудин, Б. П. Туманян**

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В учебном пособии рассмотрены основные теоретические и технологические аспекты переработки нефти. Отражены базовые аспекты теории нефтяных дисперсных систем. Особое внимание обращено на прикладную кинетику и моделирование химических реакторов, а также на анализ и синтез химико-технологических систем. Приведены примеры расчетов технологического оборудования.

Учебное пособие ориентировано на студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся в направлении технологии переработки нефти и газа. Может быть полезно широкому кругу инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области нефтепереработки и нефтехимии..

М.: Издательство «Техника», 2012. — 496 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.

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.

Цуй Маолэй, Дин Йунхун

Institution of Porous Flow and Fluid Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Graduate University of Chinese Academy of Sciences,
PetroChina Research Institution of Petroleum Exploitation and Development-Langfang (China)

Исследование поверхностного натяжения между слабощелочной трехкомпонентной системой заводнения и нефтью и оценка эффективности вытеснения нефти

Исследовано поверхностное натяжение между нефтью месторождения Дакуинг и трехкомпонентной системой, содержащей слабое основание, поверхностно-активное вещество S6 и полимер. Изучено влияние на поверхностное натяжение содержания в системе слабого основания (карбоната натрия), S6 и полимера.

Как показали результаты, слабощелочная трехкомпонентная система лучше снижает поверхностное натяжение, чем бесщелочная двухкомпонентная система.

С увеличением содержания полимера время достижения ультранизкого поверхностного натяжения увеличивается. Карбонат натрия не только снижает поверхностное натяжение, но и выступает как реагент, уменьшающий расход поверхностно-активного вещества. При химическом заводнении с использованием предложенной трехкомпонентной слабощелочной системы нефтеотдача возрастает с концентрацией полимера и его молекулярной массой.

Ключевые слова: ультранизкое поверхностное натяжение, поверхностно-активное вещество, слабощелочная трехкомпонентная система заводнения.

Мицеллярно-полимерно-щелочное заводнение (ASP) является новым методом повышения нефтеотдачи. Промышленные испытания данной технологии, проведенные на месторождениях Дакуинг, Шэнли, Синьцзиан и Йумэнь, подтвердили заметное увеличение нефтеотдачи и существенный экономический эффект [1]. Чаще всего в качестве основного реагента используют растворы сильных щелочей. Щелочь реагирует с некоторыми компонентами нефти с образованием природных поверхностно-активных веществ (ПАВ), т. е. обеспечивается синергизм с точки зрения действия системы заводнения на поверхностное натяжение. Кроме того, щелочь уменьшает адсорбцию ПАВ и его расход, что снижает расходы на заводнение. Однако использование щелочи сопряжено с рядом проблем: применение сложного оборудования,

образование отложений в пласте и забое скважины, уменьшение производительности добывающей скважины, сложность разделения образующейся эмульсии и др. [2]. Таким образом, актуально исследование слабощелочных систем заводнения, обеспечивающих повышение эффективности вытеснения нефти при одновременном сведении к минимуму образования отложений и эмульгирования.

В экспериментах использовали сточную воду с месторождения Дакуинг, обезвоженную нефть этого месторождения, ПАВ S6, полимер P3, слабое основание — карбонат натрия. Эксперименты проводили при температуре 81°C, соответствующей температуре пласта месторождения Дакуинг. В работе использовали тензиометр TX500C и термостат UFE-500.

На **рис. 1** показано изменение во времени поверхностного натяжения между бесщелочной би-

нарной системой S6/P3 и нефтью при различном содержании ПАВ S6 в системе. Концентрация полимера P3 была постоянной (1500 мг/л). Видно, что только при содержании в системе 0,1% ПАВ S6 поверхностное натяжение между нефтью и системой заводнения непрерывно снижается и на 105-й минуте достигает ультранизкого уровня (порядка 10^{-3} мН/м). При концентрации S6, равной 0,2 и 0,3%, поверхностное натяжение вначале уменьшается, а затем повышается. Это обусловлено тем, что адсорбция молекул ПАВ S6 на границе раздела нефти и воды со временем усиливается, поэтому поверхностное натяжение уменьшается и достигает минимума при заполнении молекулами всей поверхности раздела. Затем лиофильные части молекул группируются в мицеллы [3] или происходит сольubilизация [4], в результате чего массовая кон-

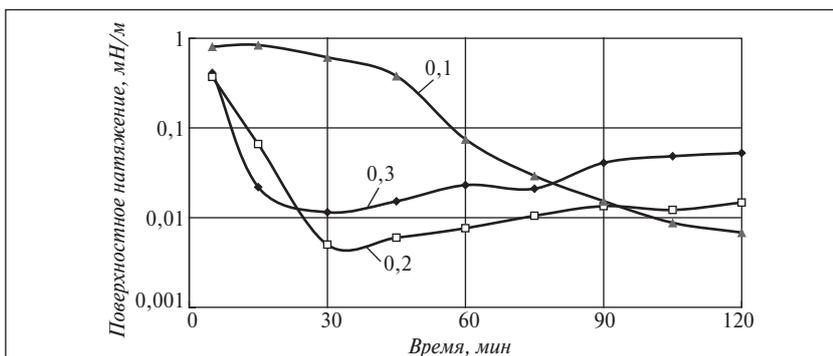


Рис. 1. Изменение во времени поверхностного натяжения между системой S6/P3 и нефтью (цифры на кривых — концентрация ПАВ S6, %)

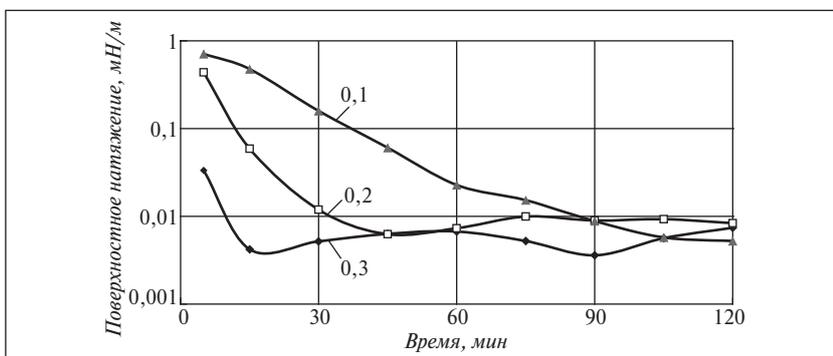


Рис. 2. Изменение во времени поверхностного натяжения между системой S6/P3/Na₂CO₃ и нефтью (цифры на кривых — концентрация ПАВ S6, %)

центрация молекул ПАВ S6 на поверхности раздела уменьшается и, следовательно, поверхностное натяжение увеличивается.

На рис. 2 отображено изменение во времени поверхностного натяжения между трехкомпонентной системой S6/P3/Na₂CO₃ и нефтью при содержании в системе 1,2% карбоната натрия и различном содержании ПАВ S6. Концентрация полимера P3 была постоянной (1500 мг/л). Видно, что при всех исследованных концентрациях ПАВ S6 поверхностное натяжение достигает ультранизкого уровня. Причем чем больше в системе содержится S6, тем быстрее поверхностное натяжение достигает ультранизкого уровня.

На рис. 3 показано изменение во времени поверхностного натяжения между системой S6/P3/Na₂CO₃ и нефтью при различном содержании в системе карбоната натрия. Концентрация полимера

P3 и ПАВ S6 была постоянной — соответственно 1500 мг/л и 0,2%. Видно, что поверхностное натяжение достигает ультранизкого уровня через 45 мин от начала эксперимента и далее остается постоянным (около $8 \cdot 10^{-3}$ мН/м).

Сопоставляя рис. 1 и 2, можно видеть, что добавление карбоната натрия уменьшает поверхностное натяжение до некоторой вели-

ны, после чего оно стабилизируется на уровне порядка 10^{-3} мН/м. Время достижения ультранизкого поверхностного натяжения в присутствии карбоната натрия уменьшается. Данный эффект обусловлен, с одной стороны, увеличением концентрации ПАВ на поверхности раздела нефти и воды, поскольку карбонат натрия, как любая соль, вытесняет молекулы ПАВ на поверхности раздела фаз. С другой стороны, слабое основание взаимодействует с органическими кислотами нефти, формируя пленкообразующие вещества (молекулярный слой ПАВ), т. е. содержание в системе ПАВ увеличивается [5].

На рис. 4 показано изменение во времени поверхностного натяжения между системой S6/P3/Na₂CO₃ и нефтью в зависимости от содержания в системе полимера P3. Концентрация ПАВ S6 и карбоната натрия была постоянной — соответственно 0,1 и 0,8%. Видно, что при концентрации полимера в пределах 1000–2500 мг/л поверхностное натяжение быстро достигает ультранизкого уровня. Однако при большей концентрации полимера для достижения ультранизкого поверхностного натяжения требуется большее время. Это связано с увеличением вязкости водной фазы с концентрацией полимера, что отражается на диффузии молекул ПАВ к поверхности раздела. В результате адсорбция

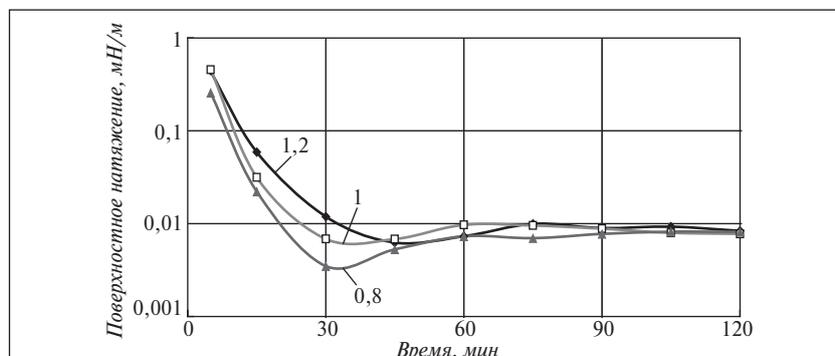
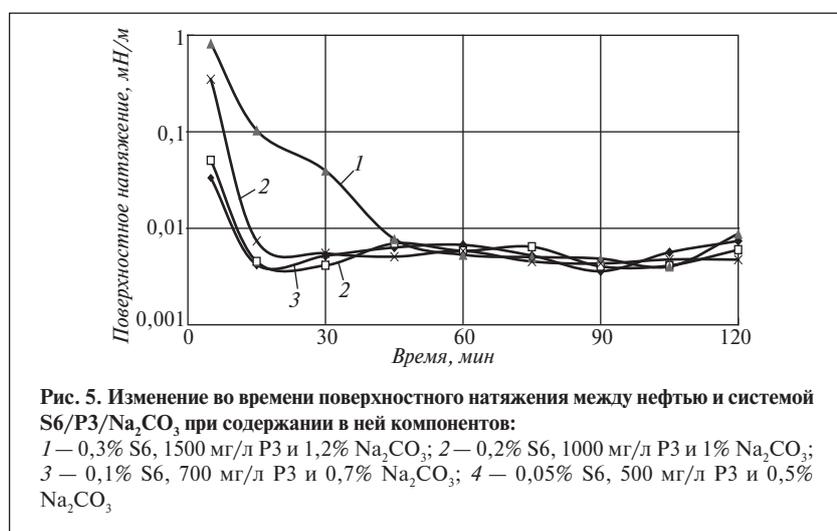
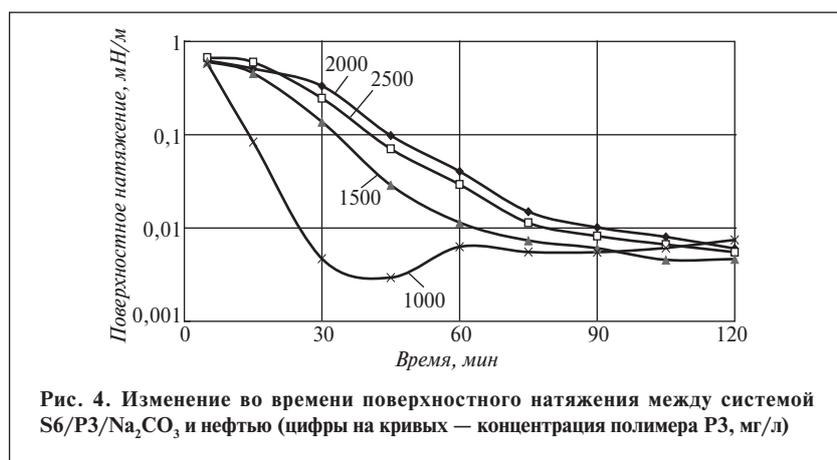


Рис. 3. Изменение во времени поверхностного натяжения между системой S6/P3/Na₂CO₃ и нефтью (цифры на кривых — концентрация карбоната натрия, %)



ПАВ на поверхности раздела замедляется, а время достижения ультранизкого поверхностного натяжения увеличивается [6].

Далее в работе исследовали влияние на поверхностное натяжение последовательного уменьшения содержания в системе заводнения всех ее компонентов (рис. 5). Видно, что ультранизкое поверхностное натяжение быстро достигается при уменьшении содержания всех компонентов в системе заводнения. Результаты показали, что исследуемая система заводнения обеспечивает ультранизкое поверхностное натяжение на границе раздела нефть–вода даже в том случае, когда концентрация каждого компонента в системе очень мала из-за адсорбции, удерживания или разбавления в пласте.

На следующем этапе работы исследовали влияние трехкомпонентной системы заводнения на адсорбцию ПАВ на поверхности раздела фаз. Готовили смеси двухкомпонентной (0,3% S6 + 1500 мг/л РЗ) и трехкомпонентной (0,3% S6 + 1500 мг/л РЗ + 1,2% Na₂CO₃) систем с нефтяными песками при отношении твердой и жидкой фаз, равном 1:9. Затем в осцилляторе проводили адсорбцию при температуре 81°С в течение 24 ч. После этого цен-

трифугированием отделяли надосадочную жидкость. Измеряли поверхностное натяжение между надосадочной жидкостью и нефтью. Оставшуюся надосадочную жидкость смешивали с нефтяными песками при отношении твердой и жидкой фаз, равном 1:9, подвергали действию вибрации и повторяли вышеописанный эксперимент несколько раз. В табл. 1 приведены значения поверхностного натяжения между двухкомпонентной и трехкомпонентной системами и нефтью месторождения Дакуинг.

Из табл. 1 видно, что поверхностное натяжение между трехкомпонентной системой и нефтью достигает ультранизкого уровня в первые сутки, а на вторые сутки увеличивается до 0,02 мН/м. Значение поверхностного натяжения между нефтью и трехкомпонентной системой на вторые сутки близко этому значению для двухкомпонентной системы на первые сутки. В адсорбционном процессе преимущественно участвует слабое основание, обеспечивая незначительную адсорбцию ПАВ. Когда процесс адсорбции основания завершается, закономерность изменения поверхностного натяжения между нефтью и трехкомпонентной системой совпадает с этой закономерностью для двухкомпонентной системы. Это свидетельствует о том, что карбонат натрия не только уменьшает поверхностное натяжение, но и выступает как реагент, уменьшающий расход ПАВ.

Далее в работе оценивали эффективность заводнения с применением трехкомпонентной

Таблица 1

Время, сут.	Поверхностное натяжение (мН/м) между нефтью и системой заводнения	
	двухкомпонентной	трехкомпонентной
0	0,046517	0,006677
1	0,045879	0,005716
2	0,035561	0,023945
3	0,866362	0,026310
4	—	0,844277

Таблица 2

Модель	Концентрация раствора полимера, мг/л	Проницаемость, мД	Нефте-насыщен-ность, %	Нефтеотдача (%) после заводнения		
				водой (без карбоната натрия)	химического (с карбоната натрия)	сум-марная
100801b-1	1000	545	70,1	49,7	16,5	66,2
100801c-3	1500	550	70,7	49,1	18,3	67,4
100801b-9	2000	546	70,7	49,8	20,3	70,1

Таблица 3

Модель	Молекуляр-ная масса полимера, млн	Прони-цаемость, мД	Нефте-насыщен-ность, %	Нефтеотдача (%) после заводнения		
				водой (без карбоната натрия)	химического (с карбоната натрия)	сум-марная
100801c-3	25–28	550	70,7	49,1	18,3	67,4
101108a-2	18–20	543	70,4	49,3	16,5	65,8
101108a-3	9,7	539	70,1	50	13,3	63,3

системы. Использовали модель размером $4,5 \times 4,5 \times 30$ см и проницаемостью 550 мД. Модель насыщали сточной водой с месторождения Дакуинг. Раствор полимера готовили с использованием пресной воды и разбавляли до требуемой концентрации сточной водой. Для заводнения использовали сточную воду месторождения Дакуинг. Эксперименты проводили при температуре 81°C и расходе систем заводнения 20 мл/ч.

В табл. 2 приведены результаты экспериментов по заводнению при разном содержании полимера в системе заводнения. При химическом заводнении использовали следующую систему: 0,45PV рас-

твора полимера P3 при разной его концентрации, 0,3% ПАВ S6 и 1,2% Na_2CO_3 , где PV — объем пор.

Видно, что химическое заводнение обеспечивает максимальную нефтеотдачу. Во всех случаях при заводнении водой (двухкомпонентной системой с разным содержанием полимера) нефтеотдача практически не изменялась, а при химическом заводнении увеличивалась с концентрацией полимера. Это связано с увеличением вязкоупругих свойств системы, благодаря которым остаточная нефть вытесняется из пор. В результате остаточная нефтенасыщенность уменьшается, а нефтеотдача повышается [7].

Результаты экспериментов по заводнению при различной молекулярной массе полимера приведены в табл. 3. При химическом заводнении использовали следующую систему: 0,45PV полимера разной молекулярной массы, 0,3% ПАВ S6 и 1,2% Na_2CO_3 .

Видно, что максимальную нефтеотдачу обеспечивает система, содержащая полимер молекулярной массы 25–28 млн. Во всех случаях при заводнении водой (двухкомпонентной системой, содержащей полимеры разной молекулярной массы) нефтеотдача практически не изменялась, а при химическом заводнении увеличивалась с молекулярной массой полимера. С увеличением вязкоупругие свойства системы возрастают, что повышает движущую силу в пористой среде. В результате капиллярные силы уменьшаются, а капиллярное число увеличивается. Следовательно, подвижность заводненной нефти улучшается, в то время как количество оставшейся в порах нефти уменьшается.

Таким образом, нефтеотдача при химическом заводнении повышается с концентрацией полимера и его молекулярной массой.

The surface tension between petroleum of the Daqing field and a three-component system containing a weak base, surfactant S6, and a polymer are investigated. The influence of the content of the weak base (sodium carbonate), S6, and polymer in the system on the surface tension is studied. The results show that a weakly alkaline three-component system reduces surface tension better than a nonalkaline two-component system. With increase in polymer content, the time for attainment of ultra-low surface tension increases. Sodium carbonate not only reduces surface tension, but also acts as a reagent that reduces the surfactant consumption.

Key words: ultra-low surface tension, surfactant, weakly alkaline three-component flooding system.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo Donghong, Cui Xiaodong. — Chemistry. — 2003. — N 9. — P. 627–631 (in Chinese).
2. Huang Zhishuang. — Journal of Daqing Petroleum Institute. — 2008. — V. 32. — N 3. — P. 18–21 (in Chinese).
3. Yang Yang, Li Anjun. — Ibid. — N 5. — P. 55–57 (in Chinese).
4. Ai Peng, Wang Chunguang. — Oilfield Chemistry. — 2010. — V. 27. — N 3. — P. 310–313 (in Chinese).
5. Zhang Ke, Zhi Shujie. — Special Oil and Gas Reservoirs. — 2009. — V. 16. — N 1. — P. 84–86 (in Chinese).
6. Guo Donghong, Xin Haochuan. — Advances in Fine Petrochemicals. — 2007. — V. 8. — N 4. — P. 1–3 (in Chinese).
7. Zhang Yufeng, Wu Xiaodong, Ma Wenheng. — Oil Drilling & Production Technology. — 2007. — V. 29. — N 2. — P. 69–72.

И. С. Гусейнова, А. Д. Гусейнова, Р. П. Джафаров,
Л. М. Мирзоева, С. Г. Юнусов

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

Математическое описание процесса гидроочистки легкой фракции бензина каталитического крекинга

Разработана регрессионная модель процесса гидроочистки легкой фракции бензина каталитического крекинга, адекватно описывающая экспериментальные данные. Установлены количественные соотношения, отражающие влияние основных технологических параметров на показатели процесса. Определены оптимальные значения входных переменных, позволяющие получать бензин с максимальным октановым числом и минимальным содержанием серы.

Ключевые слова: бензин каталитического крекинга, гидроочистка, регрессионная модель, октановое число, содержание серы, оптимальные значения.

Увеличение автомобильного парка привело к сильному загрязнению воздушного бассейна выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания, содержащими более 300 соединений, наносящих вред окружающей среде и организму человека [1, 2].

Современные топлива должны отвечать ряду экологических требований, соответствующих европейским стандартам Евро-3 и Евро-4. Одним из экологически опасных компонентов моторного топлива является сера, содержание которой не должно превышать $10\text{--}30\text{ млн}^{-1}$.

Для получения высококачественного моторного топлива с низким содержанием серы в промышленности наиболее широко применяется процесс гидроочистки. В этом процессе серосодержащие соединения подвергаются гидрогенолизу с образованием сероводорода и углеводородов. Однако при этом протекают и реакции гидрирования олефиновых и ароматических углеводородов, вследствие чего уменьшается октановое число бензиновых фракций. Для повышения октанового числа проводятся работы по созданию

эффективных катализаторов гидроочистки, позволяющих проводить одновременно и процесс гидроизомеризации.

В качестве сырья был выбран бензин каталитического крекинга (БКК), полученный при переработке сырья из смеси азербайджанских нефтей. Содержание в бензине общей и меркаптановой серы составляло соответственно 180 и 23 млн^{-1} , олефинов — $8\text{--}9\%$ мас. Содержание меркаптановой серы в два раза превышало допустимое. Для выявления оптимального варианта обессеривания БКК был разделен на узкие фракции: н.к.— 130°C и 130°C —к.к, выход которых составил соответственно 60 и 40% на бензин. Установлено, что до 78% меркаптановой серы концентрируется в легкой фракции, а до 70% общей серы — в тяжелой фракции. Во фракции н.к.— 130°C содержится соответственно 30 и 88 млн^{-1} меркаптановой и общей серы, $12,2\%$ мас. непредельных углеводородов, что составляет 85% от общего их содержания в БКК. Во фракции 130°C —к.к. содержится соответственно 10 и 318 млн^{-1} меркаптановой и общей серы, $3,2\%$ мас. непредельных углеводородов. Содержание общей и меркаптановой серы в бен-

зиновой фракции определяли соответственно по ГОСТ 13380—81 и 17323—71 [3].

Поскольку легкая фракция БКК содержит наибольшее количество коррозионно-агрессивной меркаптановой серы, проводили исследование процесса гидроочистки именно этой фракции БКК, с целью разработки регрессионной математической модели с последующим выбором оптимальных условий процесса.

В процессе гидроочистки фракции н.к.— 130°C использовали промышленный катализатор ГКД-205. Исследования проводили на установке проточного типа в интервале температур $70\text{--}150^\circ\text{C}$, давлении $0,5\text{--}3\text{ МПа}$, объемном отношении водород : сырье $(0,5\text{--}1):1$, объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} .

Для установления количественных соотношений, отражающих влияние основных параметров технологического режима — температуры X_1 ($^\circ\text{C}$), давления X_2 (МПа) в системе, отношения (H_2 : сырье) X_3 на выходные параметры — содержание в бензине серы Y_1 (млн^{-1}), его выход Y_2 (%) и октановое число Y_3 , использовали метод активного планирования эксперимента с последующей

математико-статистической обработкой экспериментальных данных [4]. В таблице приведена матрица планирования и результаты экспериментов.

Предварительно были выбраны пределы изменения входных переменных:

$$\begin{aligned} 70^{\circ}\text{C} \leq X_1 \leq 150^{\circ}\text{C}; \\ 0,5 \text{ МПа} \leq X_2 \leq 30 \text{ МПа}; \\ 0,5:1 \leq X_3 \leq 1:1. \end{aligned}$$

Математическое выражение зависимости параметра оптимизации Y_k от входных независимых переменных представлено в виде регрессионного уравнения:

$$Y_k = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1, i \neq j}^n a_{ij} X_i X_j, \quad (1)$$

где X_i, X_j – кодированные обозначения параметров технологического режима; n – число факторов; a_0 – свободный член в уравнении регрессии; a_i, a_j – коэффициенты соответственно линейного эффекта и парного взаимодействия факторов.

Для определения коэффициентов уравнения (1) была использована программа [5], разработанная компанией «Mathworks» для автоматизированной математической обработки экспериментально полученных данных, т. е. статистического анализа данных и расчета коэффициентов уравнения регрессии. На основании

экспериментальных данных были определены значения коэффициентов уравнения регрессии (1), которые характеризуют выходные параметры:

$$Y_1 = 31,18 - 6,94X_1 - 5,91X_2 - 0,3875X_3 + 0,6625 \cdot X_1X_2 + 2,637X_1X_3 + 0,6125X_2X_3; \quad (2)$$

$$Y_2 = 98,575 - 0,275X_1 + 0,075X_2 + 0,1X_3 - 0,025X_1X_2 + 0,075X_1X_3 + 0,025X_2X_3; \quad (3)$$

$$Y_3 = 77,56 - 0,0625X_1 - 0,66X_2 + 0,2375X_3 - 0,0875X_1X_2 + 0,2625X_1X_3 + 0,1125X_2X_3. \quad (4)$$

По значениям линейных коэффициентов можно судить о степени влияния отдельных факторов на величину критерия оптимизации.

Статистический анализ расчетных уравнений. При определении ошибки эксперимента оценивали дисперсию воспроизводимости, обеспечивающую возможность оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии. Зная средние значения выходных параметров в центре плана $Y_{1cp} = 32, Y_{2cp} = 98,6, Y_{3cp} = 77$ и подставляя их в формулу

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_1^m (Y^p - Y^s), \quad (5)$$

определяли значения дисперсий воспроизводимости:

$$S_{\text{1воспр}}^2 = 0,25, \quad S_{\text{2воспр}}^2 = 0,01, \\ S_{\text{3воспр}}^2 = 0,25,$$

где m – число повторных экспериментов в центре плана; Y_p, Y_s – расчетные и экспериментальные значения выходного параметра.

Оценку значимости коэффициентов уравнения регрессии определяли при помощи критерия t Стьюдента:

$$t = \frac{a_i}{S_{ai}} \geq t_{\tau}, \quad (6)$$

где t_{τ} – табличное значение критерия Стьюдента; S_{ai} – дисперсия ошибки коэффициента уравнения регрессии, определяемая по формуле:

$$S_{ai} = \sqrt{\frac{S_{\text{1воспр}}^2}{m}}. \quad (7)$$

Подставляя численные значения в формулу (7), определили величины:

$$S_{a1} = 0,176; \quad S_{b1} = 0,057; \quad S_{c1} = 0,176.$$

Подставляя вычисленные значения S_{ai} в формулу (6) определяли расчетные значения критерия Стьюдента для каждого коэффициента в уравнениях (2)–(4). Расчеты показали, что для уравнения (2) незначимыми коэффициентами являются a_3, a_{12} и a_{23} , для уравнения (3) коэффициенты b_{12}, b_{23} , а для уравнения (4) незначимыми являются коэффициенты c_1, c_{12}, c_{23} .

Таким образом, уравнения (2)–(4) принимают следующий вид:

$$Y_1 = 31,18 - 6,94X_1 - 5,91X_2 + 2,64X_2X_3; \quad (8)$$

$$Y_2 = 98,575 - 0,275X_1 + 0,075X_2 + 0,1X_3 + 0,075X_1X_3; \quad (9)$$

$$Y_3 = 77,56 - 0,66X_2 + 0,24X_3 + 0,26X_1X_2. \quad (10)$$

Гипотезу об адекватности модели (8)–(10) проверяли по критерию F Фишера:

$$F = S_{\text{ост}}^2 / S_{\text{1воспр}}^2 \leq F_{\text{табл}}, \quad (11)$$

где $F_{\text{табл}}$ – табличное значение критерия Фишера; $S_{\text{ост}}^2$ – оста-

Переменные			Выходные параметры		
X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3
+	+	+	22	98,5	77,5
+	+	-	16	98,2	76
+	-	+	31	98,4	78,5
+	-	-	28	98,1	78
-	+	+	29	99	77
-	+	-	34	98,9	77
-	-	+	41	98,8	78
-	-	-	48	98,8	78
0	0	0	31,5	98,7	76,5
0	0	0	32	98,5	77
0	0	0	32,5	98,6	77,5

Примечание. «+», «-», «0» – кодированные значения верхнего, нижнего и базового уровней.

точная дисперсия, определяемая по формуле:

$$S_{\text{ост}}^2 = \sum_1^N \frac{(Y_j^p - Y_j^a)^2}{N-l}, \quad (12)$$

где l — число значимых коэффициентов в уравнении регрессии; Y_j^p , Y_j^a — расчетные и экспериментальные значения функции отклика в j -м опыте; N — количество опытов в матрице.

Подставляя численные значения в уравнения (12) и (11), получим: $S_{\text{1ост}}^2 = 0,375$, $S_{\text{2ост}}^2 = 0,0277$, $S_{\text{3ост}}^2 = 0,378$, $F_1 = 1,5$, $F_2 = 2,77$, $F_3 = 1,51$.

При сравнении найденных значений критерия F с табличными при выбранной доверительной вероятности 95% и числах степеней свободы $f_1 = 5$, $f_2 = 2$ выявлено, что расчетные значения F меньше табличного $F_T = 19,3$. Это свидетельствует о том, что уравнения регрессии (8)–(10) адекватно описывают поверхность отклика. Следовательно, они могут служить статистической моделью закономерности изменения параметров процесса и их можно использовать при решении задачи оптимизации, а также при исследовании реакции в широком интервале изменения входных переменных.

Используя формулы перехода от нормированных переменных X_i к натуральным Z_i , путем преоб-

разования были получены уравнения в следующем виде:

$$Y_1 = 86,57 - 0,394Z_1 - 7,657Z_2 - 33,98Z_3 + 0,01325Z_1Z_2 + 0,2637Z_1Z_3 + 1,96Z_2Z_3; \quad (13)$$

$$Y_2 = 98,97 - 0,004351Z_1 + 0,06Z_2 - 0,0826Z_3 + 0,00261Z_1Z_3; \quad (14)$$

$$Y_3 = 80,25 - 0,0176Z_1 - 0,607Z_2 - 2,5675Z_3 - 0,0175Z_1Z_2 + 0,02625Z_1Z_3 + 0,36Z_2Z_3. \quad (15)$$

Задачу оптимизации решали на основе математической модели (13)–(15). Для определения оптимальных значений входных переменных необходимо выбрать критерий оптимизации [6], которым может являться минимальное содержание серы либо максимальное октановое число. Для решения задачи оптимизации использовали программу Matlab-6,5 [7]. Из решения уравнений (13)–(15) видно, что минимальное содержание серы (13,25 млн⁻¹) можно достичь при температуре 160°C, давлении 3,15 МПа и отношении (H_2 : сырье) = 0,5:1. Однако октановое число бензина при этом низкое — 76 ед. (по ММ). Для достижения максимального (78,5 ед. по ММ) октанового числа следует уменьшить температуру до 100°C, давление до 0,5 МПа, при

отношении (H_2 : сырье), равном 0,9:1. Содержание серы в гидроочищенном бензине при этих условиях высокое — 38 млн⁻¹.

В этой связи возникает ком-промиссная задача. Согласно стандарту Евро-5, содержание серы должно быть не выше 10 млн⁻¹. Для этого условия с использованием математической модели (13)–(15) были найдены оптимальные значения входных переменных: температура 130–135°C, давление 2,45–2,55 МПа, отношение (H_2 : сырье) = 1:(0,75–1,04). Содержание серы в бензине при этом составляет 23,5–24,5 млн⁻¹, а октановое число — 77,3–77,5 ед. (по ММ).

Таким образом, для снижения содержания серы в товарном бензине необходимо проводить гидроочистку легкой фракции БКК при температуре 130–135°C, что позволит снизить содержание в ней серы до 23,5–24,5 млн⁻¹ при сохранении октанового числа (77,5 ед. по ММ). При рассчитанных оптимальных значениях входных переменных был проведен контрольный эксперимент, в результате которого был получен гидроочищенный бензин с содержанием серы 23,5–24,5 млн⁻¹ и октановым числом 77,5 ед. (по ММ). Это свидетельствует об адекватности разработанной регрессионной математической модели.

A regression model of the process of hydrofining of catalytically cracked light gasoline fraction, which describes the experimental data adequately, has been developed. The quantitative ratios showing the influence of the basic technological parameters on the process indices (data) have been established. The optimal values of the input variables, which allow production of gasoline with the maximum octane number and minimum sulfur content, have been determined.

Key words: *catalytically cracked gasoline, hydrofining, regression model, octane number, sulfur content, optimal values.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рустамов М. И., Гайсин А. С., Мамедов Д. Н. Современный справочник по нефтяным топливам и технологиям их производства. — Баку, 2005. — 640 с.
2. Спиркин В. Г. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2000. — № 3. — С. 12–16.
3. Мирзоева Л. М. — Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 2005. — № 11. — С. 50–56.
4. Рузинов Л. П., Слободчикова Р. М. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. — М: Химия, 1980. — 280 с.
5. S-plus 2000. Professional Release. — USA: Math Soft, Inc., 2000.
6. Васильев Ф. Г. Численные методы решения экстремальных задач. — М: Наука, 1988. — 552 с.
7. Matlab-6.5. — USA: The Math Works, Inc. — 2000.

Снижение кислотности биодизеля и его смесей с нефтяным дизельным топливом с помощью биоразлагаемого полимера

Исследовано влияние биоразлагаемого полимера ТРА (Thermal Polyaspartate Anion) на кислотность дизельного топлива и его смесей с биодизелем. Эффективность полимера определяли исходя из кислотного числа его композиций с топливом. Результаты показали, что кислотное число при введении полимера значительно снижается, т. е. качество топлива улучшается.

Ключевые слова: биоразлагаемый полимер, дизельное топливо, биодизель, кислотное число.

Дизельное топливо представляет собой смесь *n*- и изопарафинов, нафтенов, олефинов, ароматических углеводородов, и каждый компонент этой смеси имеет свои физические и химические свойства [1]. Дизельное топливо используется в различных дизелях с разными рабочими циклами и температурой в двигателе, в различных топливных системах с разными давлениями. Кроме того, характеристики каждой марки дизельного топлива должны быть подобраны так, чтобы обеспечивать возможность его применения в разных климатических зонах. В известной мере стандарты качества представляют собой определенный компромисс, при котором все требования к топливу соблюдаются. Регулируя свойства дизельного топлива, можно обеспечить возможность применения одной марки топлива в миллионах двигателей с зажиганием от сжатия [2].

Биодизель стал принципиально важным направлением работы научного и производственного секторов, поскольку этот альтернативный источник энергии может уменьшить объем используемых традиционных топлив [3]. Крайне важно отметить

целесообразность использования биодизеля (вначале его смесей с традиционным топливом, а затем — в чистом виде) с энергетической и экологической точек зрения.

Оценка качества топлив (традиционных, нетрадиционных или их смесей) направлена на выявление степени воздействия топлива на окружающую среду, уровня шума двигателя и его максимальной мощности при работе на этом топливе. Качественный анализ топлива выражается в определении его характеристик, допустимые значения которых установлены стандартами. Методы анализа топлив установлены стандартами ASTM и I.P. (Institute of Petroleum).

Одной из важнейших характеристик биодизеля и его смесей с традиционным топливом является кислотное число, которое является индикатором степени окисленности топлива и влияет на его горение. Определение кислотного числа представляет собой простой метод мониторинга качества топлива. Цель данной работы — исследование влияния заряженных групп гидрофильного полимера на кислотность топлив. Для этого в образцы биодизеля и его смесей с нефтяным дизельным топливом вводили гидрофильный полимер ТРА (Thermal Polyaspartate Anion) [3, 4] на 45 мин [3]. Важно подчеркнуть, что объем топлива и массу вводимого полимера не меняли [1, 3, 4].

Биодизель получают переэтерификацией спиртом (обычно метанолом) масла или жира в присутствии катализатора — сильного основания, например гидроксида натрия или, все чаще — алкоголятов [3]. Получаемый продукт содержит не только целевые сложные эфиры, но и непрореагировавшее сырье, спирт и остаток катализатора. Побочный продукт — глицерин отделяют от биодизеля, хотя он в следовых количествах может содержаться в конечном продукте. Ниже приведена реакция переэтерификации [5]:

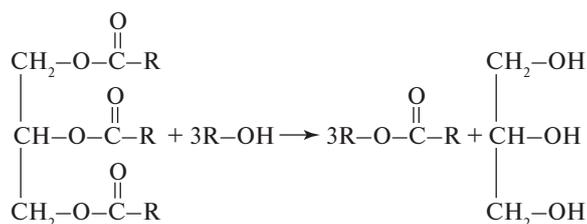


Таблица 1

Показатели	Методы испытаний ASTM	Значения для	
		биодизеля	нефтяного дизельного топлива
Плотность при 15°C, кг/м ³	D 1298–99(2005) [6]	860–900	820–845
Вязкость при 40°C, мм ² /с	D 445–06 [7]	1,9–6	2–4,5
Содержание воды, мг/кг	D 1744–92(2000) [7]	Не более 500	Не более 200
Теплота сгорания, кДж/кг	D 4809–09a [9]	Не менее 5 000	Не менее 42 600
Кислотное число, мг КОН/г	D 664 [10]	0,50	–

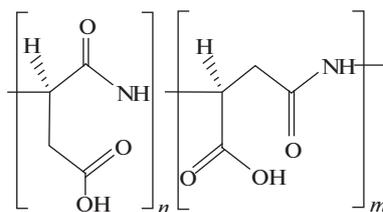
После получения биодизеля определяли его физические характеристики и сравнивали их с требованиями стандартов. Некоторые требования к качеству биодизеля были взяты из стандартов для нефтяного дизельного топлива. Однако не все методы испытаний, принятые для нефтяного топлива, подходят для анализа биодизеля. В настоящей работе анализировали образцы топлив методами, доступными в нашей лаборатории. В табл. 1 приведены требования к качеству биодизеля (в соответствии с EN 14214) и нефтяного дизельного топлива (в соответствии со стандартом Греции FEK 332/B/11-2–2004, EN 590:1999 «Физико-химические свойства дизельного топлива и методы их определения», гармонизированным со стандартами ЕС).

Получение биодизеля из более дешевого сырья с высокой кислотностью требует разработки процесса переэтерификации с использованием двух типов катализаторов: кислоты и щелочи. Кислотность сырья определяется содержанием свободных жирных кислот, которые в присутствии щелочи и воды образуют мыла [11]. Чистый биодизель не проявляет кислотных свойств. Однако после промывки биодизеля подкисленной водой для нейтрализации катализатора топливо может приобрести кислую реакцию. Кроме того, биодизель при хранении может абсорбировать воду, которая приведет к образованию свободных жирных кислот. С другой стороны, нефтяное дизельное топливо содержит нафтеновые

кислоты и в гораздо меньшем количестве — жирные кислоты.

Топливо с высоким кислотным числом может с большой вероятностью вызвать коррозию топливного бака, прокладок и трубопроводов. Кислотное число также может служить мерой срока хранения топлива. При долгом хранении топливо окисляется, поэтому его кислотное число становится высоким.

В настоящей работе анализировали нефтяное дизельное топливо и два вида биодизеля: полученный из растительного масла и синтетические метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК). Последние получали из смеси 30% кулинарного жира, 5% отработанного домашнего кулинарного жира, 5% пальмового масла, 5% животного жира и 55% подсолнечного масла. Готовили смеси каждого вида биодизеля с нефтяным топливом: B5 (190 мл нефтяного топлива и 10 мл биодизеля) и B15 (170 мл нефтяного топлива и 30 мл биодизеля). Кислотность указанных топлив определяли согласно методу ASTM D 664 [10]. Затем готовили полимер ТРА [1, 3, 4] и вводили его в образцы топлив в количестве 1 г на 200 мл. Образцы выдерживали при комнатной температуре 45 мин, при этом полимер оставался нерастворенным [1, 3, 4]. Структурная формула полимера показана ниже:



Полиаспартат имеет линейную структуру основной цепи, характерную для полиамидов, которая обеспечивает быстрое и полное разложение полимера под действием микроорганизмов. Исследования экотоксичности полимера ТРА доказали, что он не нетоксичен, быстро подвергается биоразложению и не влияет на окружающую среду, тогда как другие соединения, используемые в тех же целях, медленно подвергаются биоразложению (полиакриловая кислота [12] или опасны для окружающей среды (полифосфорная кислота).

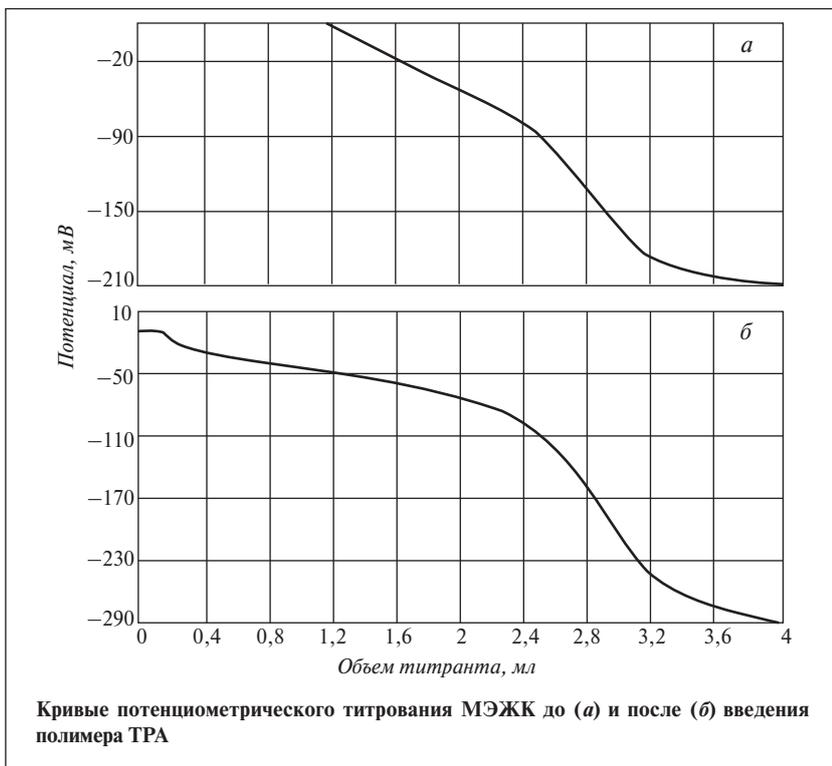
Смеси топлива и полимера фильтровали согласно методу ASTM D 2276 [13] с использованием прибора Millipore (диаметр фильтровальной бумаги — 7 мм, размер пор — 0,45 мкм). Результаты определения кислотного числа (согласно ASTM D 664 [9]) образцов до и после введения полимера ТРА приведены в табл. 2.

Образцы анализировали с помощью потенциометрического прибора для титрования Titroline Alpha plus TL 10 (Schott Instruments) с мешалкой и электродами сравнения. Образцы топлива отбирали из емкостей для хранения с помощью стеклянного шприца емкостью 10 мл. Образцы помещали в химические стаканы емкостью 200 мл и взвешивали на аналитических весах Precisa YТ 220А. Затем образцы разбавляли с помощью 125 мл растворителя для титрования (500 мл толуола, 495 мл изопропанола и 5 мл воды). Разбавленные образцы титровали 0,1 н раствором гидроксида калия в изопропанол в соответствии со стандартом ASTM D 664. Все использованные реактивы были квалификации «химически чистый».

Кривые потенциометрического титрования образцов МЭЖК (B100) до и после введения полимера приведены соответственно

Таблица 2

Образцы	Кислотное число, мг КОН/г	
	до введения полимера	после введения полимера
Нефтяное дизельное топливо	0,116	0,085
Биодизель из растительного масла		
В100	0,080	0,080
В5	0,130	0,090
В15	0,092	0,057
Синтетические МЭЖК		
В100	0,157	0,157
В5	0,109	0,092
В15	0,121	0,097



на рисунке, а и б. Титрование каждого образца занимало 20–30 мин.

Из табл. 1 и 2 видно, что кислотное число обоих образцов чистого биодизеля и их смесей с

дизельным топливом до и после введения полимера ТРА соответствует стандарту EN 14214. Кислотное число нефтяного топлива и смесей биодизеля с нефтяным топливом после введения полимера снижается. Так, кислотное число нефтяного топлива снижается на 27%, смеси В5 биодизеля из растительного масла — на 31%, смеси В15 этого же биодизеля — на 38%, смеси В5 МЭЖК — на 16%, смеси В15 МЭЖК — на 20%. Очевидно, что снижение кислотного числа более заметно при введении полимера в смеси биодизеля, полученного из растительного масла. Уменьшение кислотного числа смесей приостанавливает коррозию двигателя. В дополнение, без введения присадок ограничиваются окислительно-восстановительные реакции между компонентами топлива.

Из табл. 2 видно, что введение полимера не влияет на кислотное число чистых биодизельных топлив обоих видов. Этот аспект является значимой областью дальнейших исследований. Особенно важно выявление влияния на протекание реакции переэтерификации сырья и катализатора, например присутствия в сырье свободных жирных кислот или содержания в катализаторе кальция и магния, реагирующих с карбоксильными группами свободных жирных кислот.

The influence of biodegradable polymer TRA (Thermal Polyaspartate Anion) on the acidity of biodiesel oil and its blends with petroleum diesel fuel is studied. The effectiveness of the polymer was determined on the basis of the acidity number of its compositions with the fuel. The results revealed that upon addition of the polymer the acid number diminishes considerably, i.e., the quality of the fuel improves.

Key words: biodegradable polymer, diesel, biodiesel, acid number.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsanaktsidis C. G. — Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2011. — V. 47. — N. 3. — P. 209–212.
2. Changes in Diesel Fuel. The Service Technician's Guide to Compression Ignition Fuel Quality. — Jefferson City: National Biodiesel Board, 2007.
3. Tsanaktsidis C. G., Christidis S. G., Tzilantonis G. T. — International Journal of Environmental Science and Development. — 2010. — V. 1. — N. 2. — P. 205–207.
4. Tsanaktsidis C. G., Christidis S. G., Tzilantonis G. T. — Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2010. — V. 46. — N. 3. — P. 211–212.

5. *Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R. et al.* — Biodiesel Production Technology. — 2004. — July.
6. ASTM D1298–99 (2005) «Standard Test Method for Density Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method».
7. ASTM D445–06 «Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)».
8. ASTM D1744–92 «Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent (Withdrawn 2000)».
9. ASTM D4809–09a «Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method)».
10. Gerhard Knothe. — JAOCS. — 2006. — V. 83. — N 10. — P. 823–833.
11. *Dalla Costa B. O., Pisarello M. L., Querini C. A.* — In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering Systems Engineering, Rio de Janeiro, 14–18 August 2005.
12. *Nita L. E., Chiriac A. P., Popescu C. M. et al.* — Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. — 2006. — V. 8. — N. 2. — P. 663–666.
13. ASTM D2276–06. «Standard Test Method for Particulate Contaminant in Aviation Fuel by Line Sampling».

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.

А. И. Нестеренко, Ю. С. Берлизов

Украинский государственный химико-технологический университет,
ООО «ПроектСтройПром» (г. Днепропетровск)

Моделирование влияния кавитации на крекинг углеводородов нефти

Показано, что осевая, радиальная и окружная скорости сырья в центробежной вихревой камере резко различаются по величине. Полная скорость велика и достигает у поверхности вихря 43 м/с. Сделан вывод о том, что кавитационная область должна существовать у самой поверхности вихря, где и происходит интенсификация крекинга углеводородов нефти. Параметры кавитационной области определены по величине статического давления жидкости во всех точках кавитационного аппарата.

Распределение статического давления жидкости в центробежной вихревой камере имеет сложный характер — кавитационная область представляет собой полый усеченный конус, внутри которого находится цилиндрический паровой вихрь. Образование турбулентного слоя увеличивает кавитационную область, форма и размеры которой рассчитаны на основе параметров реальной центробежной камеры.

Ключевые слова: кавитация, крекинг, нефтепродукты, глубина переработки.

Количественная энергетическая оценка использования явления кавитации для крекинга углеводородов нефти [1] показала практическую возможность углубления переработки нефти путем гидродинамической кавитации. В результате количественной оценки начальной объемной доли каверн, при схлопывании которых выделяется максимальная энергия, в работе [2] установлено, что объемная доля каверн не должна превышать порогового значения (~10%). В противном случае несравненно большая часть энергии будет тратиться на взаимодействие каверн, а не на создание аномально высоких значений давления и температуры в окрестностях точек схлопывания каверн. Кроме того, показана необходимость обеспечения максимально высокой плотности каверн в жидкости.

Согласно работе [3], для увеличения выхода продуктов крекинга необходимо, чтобы конструкция кавитационного аппарата обеспечивала многоцикловость кавитационного процесса. Превентивная кавитационная обработка сырья может достигать сотен циклов, что позволяет де-

лать оптимистический прогноз о возможности увеличения глубины переработки углеводородов нефти на 20–30% путем использования для их крекинга явления кавитации.

Цель данной работы — построение на основе результатов, полученных в работах [1–3], модели влияния гидродинамической кавитации на крекинг углеводородов нефти.

В центробежной вихревой камере (ЦВК) в результате увеличения скорости течения жидкости происходит уменьшение статического давления до давления насыщенного пара, что и является причиной возникновения кавитации. Рассмотрим цикл работ [4–12], в которых разработана теория центробежных форсунок для вязких жидкостей. При разработке этой теории делалось допущение о применимости к описанию течения жидкости в ЦВК уравнения движения Навье–Стокса с заменой кинематического коэффициента вязкости ν на турбулентный кинематический коэффициент вязкости f .

ЦВК была условно разделена на пять зон (рис. 1): I — $R_k < r < R$; II — $r_1 < r < R_k$; III — $r_c < r < r_1$; IV — $r_b < r < r_c$; V — $0 < r < r_b$. Принято, что в зонах I и II отсутствует осевая скорость u . Кроме того, в зоне I не происходит падения скорости из-за торможения о стенки.

В зоне II поля окружных w и радиальных v скоростей равномерны по высоте h ЦВК, что дает возможность записать уравнения установившегося осесимметричного течения несжимаемой жидкости в виде:

$$\left. \begin{aligned} v \frac{dv}{dr} - \frac{w^2}{r} &= \frac{1}{r} \frac{dp}{dr} + \\ &+ f \left(\frac{d^2v}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} - \frac{v}{r^2} \right); \\ v \frac{dw}{dr} - \frac{vw}{r} &= f \left(\frac{d^2w}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dw}{dr} - \frac{w}{r^2} \right); \\ \frac{d(rv)}{dr} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где p — давление.

Для зоны IV система уравнений установившегося движения вязкой жидкости в ЦВК имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial r} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}; \\ v \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{w^2}{r} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}; \\ v \frac{\partial w}{\partial r} - \frac{vw}{r} &= 0; \\ &= f \left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} - \frac{w}{r^2} \right); \\ \frac{\partial(ru)}{\partial x} + \frac{\partial(rv)}{\partial r} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где ρ — плотность жидкости.

Сделанные допущения позволили получить зависимости [4] для определения давления и составляющих скорости вязкой жидкости в ЦВК. Рассмотрим их.

Осевая скорость u , согласно работе [4], в зонах I и II ($r_1 < r < R$) отсутствует, т. е. $u = 0$. Кроме того, в этой работе со ссылкой на независимый эксперимент отмечено, что осевая скорость начинает расти при $r \geq r_c$, т. е. в окрестности внутреннего края зоны III $u \approx 0$.

В зоне IV осевая скорость линейно растет с увеличением координаты x , направленной вдоль оси форсунки (см. рис.1). Направление осевой скорости совпадает с направлением координатной оси x , ее величина равна:

$$u = \frac{Gx}{\pi r_c^2 \epsilon h} = \frac{Q}{\pi r_c^2 \epsilon h} x, \quad (3)$$

при $0 \leq x \leq h$,

где G, Q — секундный, соответственно, массовой и объемный расход жидкости через ЦВК; $\epsilon = 1 - r_b^2/r_c^2$ — коэффициент заполнения сопла; γ — удельный вес жидкости.

Радиальная скорость v в зоне I считалась равной нулю. Для зон II и III ($r_c \leq r \leq R_k$) после интегрирования уравнения неразрывности — третьего уравнения в системе

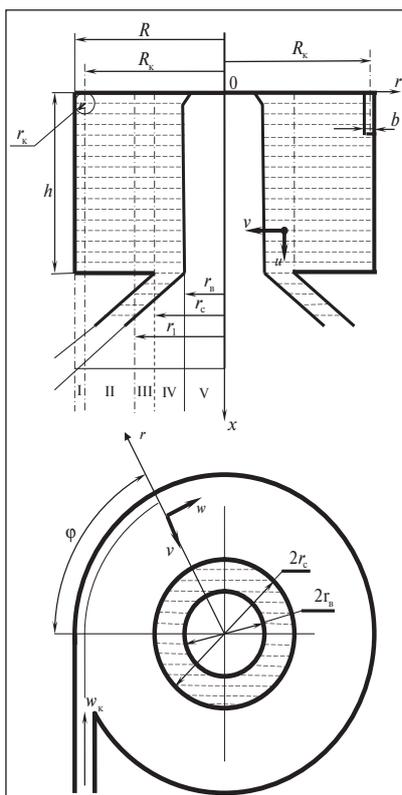


Рис. 1. Геометрия вихревого потока жидкости в ЦВК (заштрихованное пространство):

R — внутренний радиус ЦВК; R_k — радиус начальной закрутки; r — текущий радиус; r_k — радиус тангенциального входного канала; r_b — радиус вихря; r_c — радиус сопла; r_1 — радиус, определяемый по эмпирической зависимости $r_1/R_k = e^{1,132r_c/R_k}$ [5]; h — высота ЦВК; b — ширина тангенциального входного канала; u, v, w — скорость движения жидкости соответственно осевая, радиальная и окружная; w_k — скорость на выходе из тангенциального входного канала; ϕ — угол поворота рассматриваемой частицы жидкости в произвольный момент времени

уравнений (1) в работе [4] получена ее зависимость от радиуса r .

$$v = \frac{G}{2\pi h} \frac{1}{r} = -\frac{Q}{2\pi h} \frac{1}{r}. \quad (4)$$

Радиальная скорость v отрицательна, так как она всегда направлена к оси форсунки, т. е. в сторону, противоположную оси r .

Для зоны IV после интегрирования уравнения непрерывности — третьего уравнения в системе уравнений (2) с учетом выражения

(3) и граничного условия, которое можно получить из выражения (4), а именно:

$$v = -\frac{G}{2\pi r_c h \gamma} = -\frac{Q}{2\pi r_c h} \text{ при } r = r_c,$$

будем иметь

$$v = -\frac{Q}{2\pi r_c h \epsilon} \left(\frac{r}{r_c} - \frac{1-\epsilon}{r/r_c} \right). \quad (5)$$

Как видно из выражения (5), на границе вихрь—жидкость, т. е. при $r = r_b$, радиальная скорость $v = 0$. Это означает, что через границу вихря жидкость не течет.

Окружная скорость w в зоне I равна скорости w_k на выходе из тангенциального входного канала ЦВК (см. рис. 1), так как в этой зоне при условии $b/h > 0,05$ ее падение из-за торможения у стенки можно не учитывать [4].

Для зоны II в результате решения системы уравнений (1) получено соотношение

$$\frac{M}{M_k} = \left(\frac{r}{R_k} \right)^{2-k},$$

где M, M_k — момент импульса на радиусе соответственно r и R_k ; k — коэффициент гидродинамического совершенства (эмпирическая величина), который для невязкой жидкости равен 2, при квазитвердом вращении и отсутствии радиального течения ($v = 0$) — 0, при течении жидкости в ЦВК с различными числами Рейнольдса находится в пределах $0 < k < 2$.

Отсюда закон распределения окружной скорости в зоне II ($r_1 < r < R_k$) имеет вид:

$$\frac{w}{w_k} = \left(\frac{R_k}{r} \right)^{k-1}. \quad (6)$$

Согласно работам [7] и [9], коэффициент k можно определить по эмпирической зависимости:

$$k = 0,96 \cdot \lg \left(\frac{Q}{2\pi h v} \frac{m f_k}{R_k^2} \sin \beta \cdot \cos \theta \right),$$

где m — число входных каналов в ЦВК; $f_k = ab$ — площадь поперечного сечения входного канала

в ЦВК; a, b — высота и ширина входного канала ЦВК; β — угол между осью входного канала и осью форсунки ЦВК, θ — угол между осью входного канала и касательной к окружности радиуса R_k .

В рассматриваемом случае входной канал в ЦВК имеет прямоугольное сечение, в котором ширина b остается постоянной во всех экспериментах, а высота a может быть различной, т. е. площадь поперечного сечения входного канала $f_k = ab$; $\beta = \pi/2$; $\theta = 0$. В этом случае зависимость для определения коэффициента k принимает вид:

$$k = 0,96 \cdot \lg \left(\frac{Q \cdot mab}{2\pi h v R_k^2} \right).$$

В зоне III окружная скорость w достигает максимального значения и остается практически постоянной:

$$w = const = w_k \left(R_k / r_1 \right)^{k-1}. \quad (7)$$

В зоне IV после интегрирования третьего уравнения в системе уравнений (2) с учетом выражения (5), а также граничных условий $M = r_c w_c$ при $r = r_c$ и $M = 0$ при $r = 0$ (т. е. при $\epsilon = 1$), последующих аргументированных упрощений получена зависимость окружной скорости от координаты r [4]:

$$\frac{w}{w_c} = \frac{r_c}{r} \frac{1 - e^{-\frac{k}{2} \left(\frac{r}{r_c} \right)}}{1 - e^{-\frac{k}{2}}};$$

$$w_c = w(r_1) = w_k \left(\frac{R_k}{r_1} \right)^{k-1}. \quad (8)$$

Резкое уменьшение окружной скорости объясняется появлением осевой скорости.

Значения осевой u , радиальной v и окружной w скоростей или номер формулы (в круглых скобках), по которой можно определить эти скорости в каждой из зон ЦВК, приведены в **таблице**.

Полная скорость V жидкости в любой точке вихревого потока в

Скорость	Номер зоны в ЦВК (см. рис. 1)			
	I	II	III	IV
u	0	0	0	(3)
v	0	(4)	(4)	(5)
w	w_k	(6)	(7)	(8)

ЦВК с учетом ортогональности ее составляющих u, v и w может быть определена по формуле

$$V = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}. \quad (9)$$

С использованием формул (3)–(9), геометрических размеров и исходных гидродинамических параметров работы реальной ЦВК ($r_c = 9$ мм; $Q = 0,001$ мм; $R = 20$ мм; $R_k = 18$ мм; $a = 5$ мм; $b = 5$ мм; $h = 15$ мм; $m = 4$; $v = 6$ мм²/с; $\rho = 935,2$ кг/м³) была построена численная модель и составлена программа расчета всех составляющих (u, v и w) скорости и полной скорости V в любой точке вихревого потока в ЦВК.

Рассчитанные поля скоростей приведены на **рис. 2, а–г**. На каждом из этих рисунков для пространственной ориентации относительно направлений составляющих u, v , и w скорости наложено контурное изображение ЦВК.

По результатам численного моделирования можно сделать следующие выводы:

- осевая скорость u резко возрастает (см. рис. 2, а) от 0 до 37 м/с, причем это наблюдается только в пределах полого цилиндра, внешний радиус которого равен радиусу сопла ЦВК — r_c , а внутренний — радиусу r_b вихря;

- радиальная скорость v очень мала (~ 1 м/с) и не играет существенной роли в формировании кавитационной области в вихревом потоке жидкости (см. рис. 2, б);

- окружная скорость w имеет значительную величину (~ 13 м/с) и резко уменьшается у поверхности вихря радиусом r_b (см. рис. 2, в);

- полная скорость V велика (см. рис. 2, г) и достигает 43 м/с у самой поверхности вихря.

Согласно этим выводам, кавитационная область должна существовать у самой поверхности вихря.

Для подтверждения этого проведем расчет статического давления жидкости во всех точках ЦВК. Кавитационной областью будем называть множество точек, в которых статическое давление p жидкости равно давлению p_s ее насыщенных паров при данной температуре или меньше этого давления, т. е. $p \leq p_s$.

В зоне I (см. рис. 1) при $b/h > 0,05$, что отвечает конструкции реальной ЦВК, падением скорости из-за торможения о стенку ЦВК можно пренебречь [4]. Согласно уравнению Бернулли, это означает, что статическое давление p в этой зоне остается постоянным и равным статическому давлению p_k жидкости на входе в ЦВК, т. е. $p = p_k$.

В зоне II зависимость статического давления p от координаты r , полученная в [4], имеет вид:

$$p = p_k - \left[\frac{\left(\frac{R_k}{r} \right)^2 - 1}{\left(2A \frac{h}{r_c} \right)^2} + \frac{\left(\frac{R_k}{r} \right)^{2(k-1)} - 1}{k-1} \right] \frac{\rho w_k^2}{2}, \quad (10)$$

где $A = R_k r_c / r_k^2$ — геометрическая характеристика ЦВК.

Поскольку границу между зонами II и III ($r = r_1$) предложено определять по эмпирической зависимости, приведенной в [5], зависимость статического давления p от координаты r в зоне III будет иметь вид:

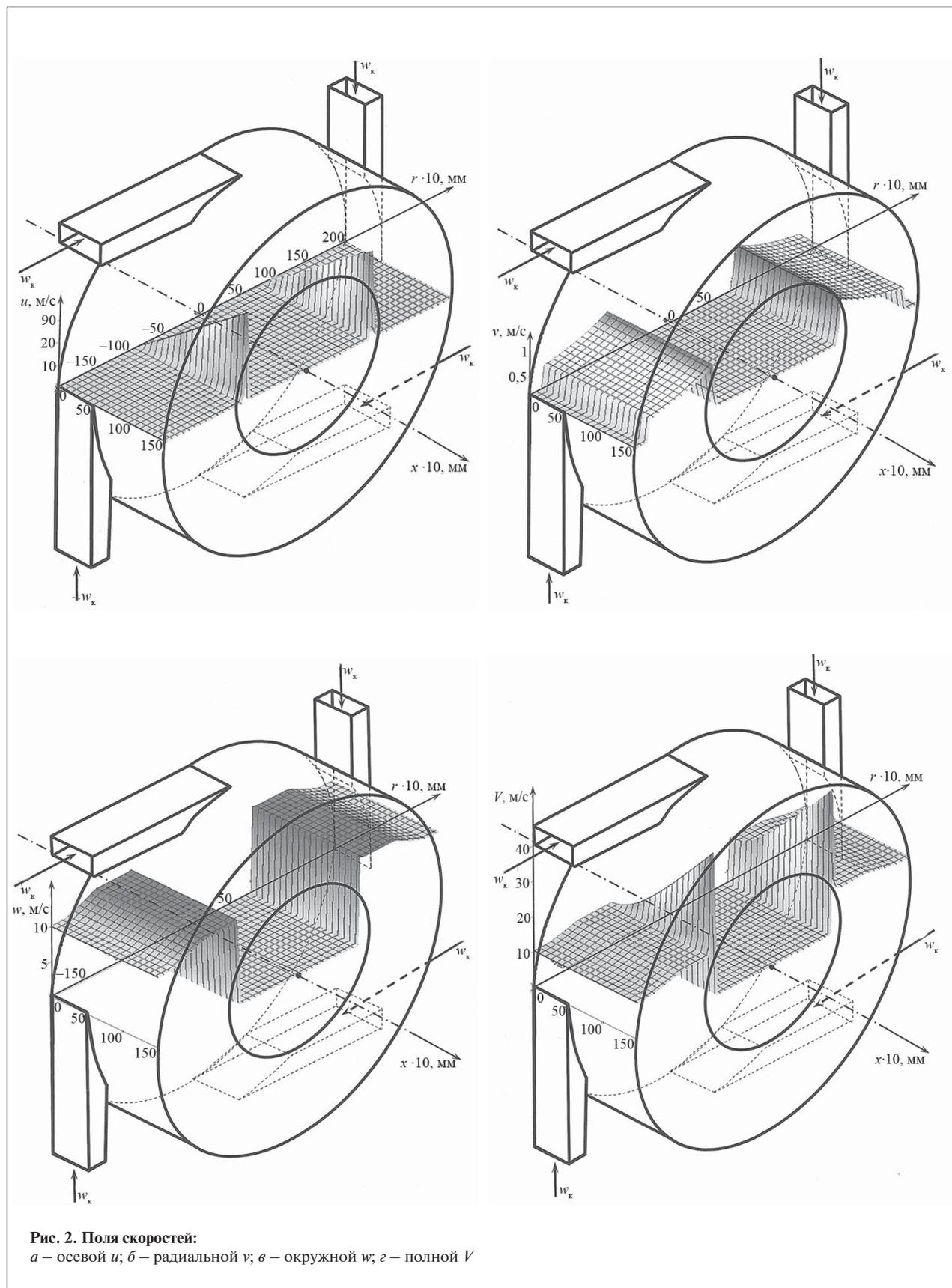


Рис. 2. Поля скоростей:
 а – осевой u ; б – радиальной v ; в – окружной w ; г – полной V

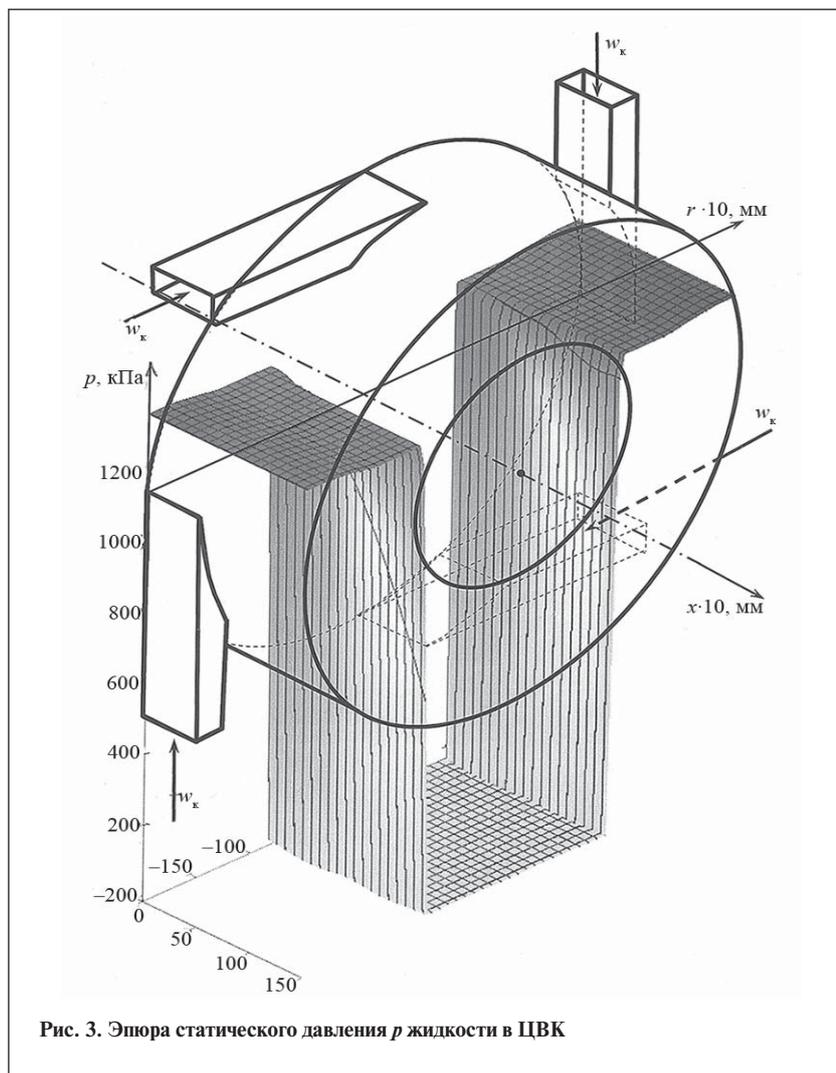


Рис. 3. Эюра статического давления p жидкости в ЦВК

$$p = p_c - \left[\frac{1 - \left(\frac{r_c}{r}\right)^2}{\left(\frac{2h}{r_c}\right)^2} - \left(\frac{A}{a_0^{k-1}}\right) \left(\frac{r_c}{R_k}\right)^{2-k} \ln\left(\frac{r_c}{r}\right)^2 \right] \frac{\rho}{2} \left(\frac{Q}{\pi r_c^2}\right)^2, \quad (11)$$

где p_c — статическое давление жидкости на срезе сопла ЦВК.

В зоне IV зависимость статического давления от координаты r имеет вид

$$p(r_c, x) = p_s + \frac{\rho}{2} \left(\frac{Q}{\pi r_c^2}\right)^2 \times \left\{ \frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{1}{\left(\frac{2h}{r_c}\right)^2} + 2 \left[\frac{\pi r_c^2}{mf_k \left(e^{\frac{1,132r_c}{R_k}} - 1 \right)^{k-1}} \right]^2 \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{k}{2}}\right)^2} \int_{\sqrt{1-\varepsilon}}^1 \frac{\left[1 - e^{-\frac{k}{2} \left(\frac{r}{r_c}\right)^2}\right]^2}{\left(\frac{r}{r_c}\right)^3} d\left(\frac{r}{r_c}\right) \right\}. \quad (12)$$

С учетом условий $p \leq p_s$ и $p = p_k$ и использованием формул (10)–(12) была построена численная модель и составлена программа расчета

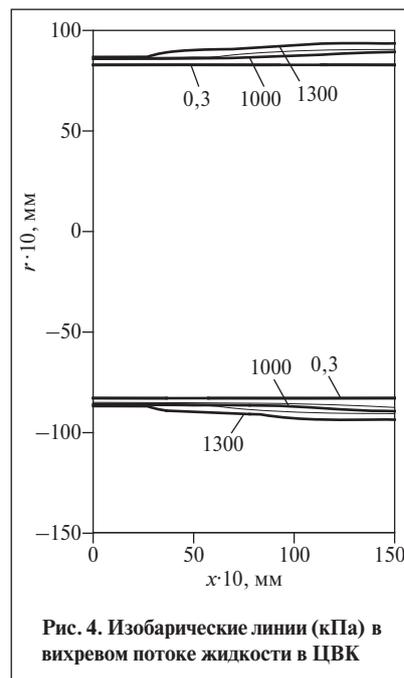


Рис. 4. Изобарические линии (кПа) в вихревом потоке жидкости в ЦВК

статического давления p жидкости в любой точке вихревого потока в ЦВК.

Результаты моделирования формы и геометрических размеров кавитационной области в вихревом потоке в ЦВК представлены на рис. 3 и 4. Для пространственной ориентации относительно осей x и r цилиндрической системы координат на рис. 3 наложено контурное изображение ЦВК.

Анализ результатов моделирования позволяет резюмировать:

- распределение статического давления жидкости в ЦВК имеет сложный характер;

- кавитационная область, где выполняется условие $p \leq p_s$, очень мала и представляет собой полый усеченный конус, внутри которого находится цилиндрический паровой вихрь радиусом r_b ;

- верхнее (меньшее) основание усеченного конуса ($x = 0$) имеет радиус $r_b + 0,1$ мм, а его нижнее основание (на срезе сопла ЦВК, $x = h = 15$ мм) — радиус $r_b + 1,1$ мм;

- скорость жидкости в кавитационной области достигает больших значений, что приводит к

образованию турбулентного слоя до $r_b + 1$ мм, а радиус его нижнего основания — до $r_b + 2$ мм. А это увеличивает размеры кавитационной области: радиус верхнего основания усеченного конуса — Таким образом, разработанная модель позволяет вычислять форму и геометрические размеры кавитационной области в вихревом потоке ЦВК с учетом изменений температуры и гидродинамических характеристик процесса крекинга углеводородов нефти.

It is shown that axial, radial, and peripheral velocities of feed material in centrifugal vortex chamber pronouncedly differ in magnitude. The full velocity is high and attains 43 m/sec on the vortex surface. It is concluded that the cavitation region must be on the vortex surface itself, where indeed cracking of petroleum hydrocarbons intensifies. The parameters of the cavitation region are determined from the static liquid pressure at all points of the cavitation apparatus. The distribution of static pressure of the liquid in the centrifugal vortex chamber has a complicated pattern: the cavitation region represents a hollow truncated cone, inside which occurs a cylindrical steam vortex. Formation of a turbulent layer expands the cavitation region, the shape and size of which are calculated from the parameters of a real centrifugal chamber.

Key words: cavitation, cracking, oil products, degree of refining.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеренко А. И., Берлизов Ю. С. — ХТГМ. — 2007. — № 6. — С. 43–45.
2. Нестеренко А. И., Берлизов Ю. С. — Там же. — 2008. — № 4. — С. 41–43.
3. Нестеренко А. И., Берлизов Ю. С., Берлизова Ю. Ю. — Там же. — 2009. — № 2. — С. 47–50.
4. Коваль В. П., Михайлов С. Л. — Теплоэнергетика. — 1972. — № 2. — С. 25–28.
5. Коваль В. П., Михайлов С. Л. — Там же. — № 5. — С. 31–34.
6. Коваль В. П., Бондаренко В. И. — Там же. — 1975. — № 1. — С. 53–55.
7. Коваль В. П., Бондаренко В. И. — Энергетика и электрификация. — 1975. — № 5. — С. 41–43.
8. Коваль В. П., Бондаренко В. И. — Теплоэнергетика. — 1976. — № 1. — С. 93–94.
9. Гольдштик М. А., Зыкин Г. П., Петухов Ю. И. и др. — ПМТФ. — 1969. — № 4. — С. 107–111.
10. Мичкин И. А. Вихревые форсунки. — М.: ЦИНТИМ, 1961. — С. 61.
11. Коваль В. П., Жалоб В. М. — Энергетика и электрификация (Киев). — 1979. — № 1. — С. 14–16.
12. Кутателадзе С. С., Стыркович М. А. Газодинамика газожидкостных систем. — М.: Энергия, 1976. — 296 с.
13. Абрамович Г. Н. Теория турбулентных струй. — М.: Наука, 1984. — 756 с.

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 контролю 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.

Ю. В. Голубков, Н. В. Ермолаева

Московский государственный технологический университет «Станкин»

Изопреноиды в масляных смазочно-охлаждающих жидкостях

Хромато-масс-спектрометрическим методом исследован молекулярный состав масляной смазочно-охлаждающей жидкости СП-4. В ней обнаружены регулярные изопреноиды 2,6,10,14-тетраметилпентадекан и 2,6,10,14-тетраметилгексадекан. Предполагается, что со временем в высококипящих фракциях парафинистых нефтей будут обнаружены изопреноиды π-образной структуры.

Ключевые слова: изопреноиды, масляные смазочно-охлаждающие жидкости.

Смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС), большую часть которых составляют смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), широко применяются в технологических процессах современных металлообрабатывающих производств. Многие технологические процессы обработки металлических заготовок резанием вообще невозможны без применения СОТС [1]. При обработке металлов температура в зоне резания может достигать 960°C и более [2].

К СОЖ на масляной основе предъявляется ряд требований [1, 3]. В частности, они не должны вызывать выраженного биологического действия на кожу и органы дыхания персонала, должны оказывать минимальный раздражающий эффект при воздействии на слизистые оболочки, обладать низкой способностью к образованию масляного тумана, не содержать 3,4-бензпирен и некоторые другие опасные вещества [3].

Сообщается [3] о наличии канцерогенных веществ, в частности, 3,4-бензпирена в масляной СОЖ марки «Сульфозфрезол» и в воздухе металлообрабатывающих цехов, где она используется. Представляет значительный интерес исследование молекулярного

состава других СОЖ на масляной основе с целью выявления содержания потенциальных загрязнителей окружающей среды. В данной работе исследован молекулярный состав масляной СОЖ СП-4.

Содержание в СОЖ отдельных компонентов определяли хромато-масс-спектрометрическим методом. Исследуемый образец разбавляли дихлорметаном в 10 раз и вводили в хроматограф. Использовали газовый хроматограф Agilent 5890 (Agilent Technologies, США), снабженный масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973N (Agilent Technologies, США). Разделение осуществляли в колонке длиной 30 м и диаметром 0,25 мм, заполненной неподвижной фазой ZB-WAX толщиной 0,25 мкм (Phenomenex, США). Программа градиента температур колонки: начальный изотермический участок 40°C (5 мин); повышение температуры со скоростью 10 град./мин от 40 до 230°C; конечный изотермический участок 230°C (7 мин). Объем вводимой пробы составлял 1 мкл, температура испарителя и детектора — 230°C. Ионизацию проводили электронным ударом энергией 70 эВ. Детектирование осуществляли в режиме сканирования ионов в диапазоне m/z от 35 до 350. Для сбора и

обработки данных использовали программно-аппаратный комплекс ChemStation версии D 02.00.275 (Agilent Technologies, США) [4].

В составе СОЖ были идентифицированы 31 алкан, 10 циклоалканов, 5 алкенов, 8 кислород-, 2 серо- и 6 галогенсодержащих органических соединений. Содержание алканов 2,6,10,14-тетраметилпентадекана и 2,6,10,14-триметилгексадекана составило соответственно 10 и 10,5 мкг/г.

Ранее [5] в масляной СОЖ МР-3К нами были обнаружены упомянутые выше алканы и 2,6,10-триметилпентадекан примерно в таких же концентрациях. Обнаруженные нами в СОЖ изопреноидные парафины, как и ранее обнаруженные полициклические ароматические углеводороды [5], попали в нее из нефти в процессе производства. Изопреноиды не влияют на эксплуатационные характеристики СОЖ, но имеют значение при оценке ее экологических характеристик, поскольку воздействуют на человека и окружающую среду.

В 1960-х гг. в нефти были обнаружены алканы изопреноидного строения. Заметим, что Б. Мэйр [6] обнаружил в нефти 230 углеводородов с числом атомов

углерода от 1 до 33, среди которых — 2,6,10-триметилундекан и 2,6,10-триметилдодекан. Указанные углеводороды относятся к алканам изопреноидного строения [7]. Алифатическими изопреноидами в органической химии называют алифатические политерпены с полиизопреновым скелетом и характерным чередованием метильных заместителей в цепи через три метиленовые группы. Эти соединения можно рассматривать как продукты полимеризации изопрена [7].

Как показано в монографии [8], наиболее важным открытием в области химии нефти и органической геохимии явилось обнаружение в нефтях, углях, сланцах и рассеянном органическом веществе большого числа изопреноидных алифатических углеводородов. Оказалось, что вся толща осадочных отложений буквально пропитана соединениями изопреноидного строения. Ранее было обнаружено наличие большого числа алифатических соединений с неразветвленной цепью. Соединения с неразветвленной алифатической цепью и изопреноиды составляют основную массу как биологического исходного вещества, так и горючих ископаемых. Трудно рассчитать, какие из этих соединений в большей степени участвовали в образовании углеводородов нефти. Очевидно, количество изомеров изопреноидных соединений несоизмеримо больше. С каждым годом в нефтях обнаруживают новые соединения изопреноидного типа [8].

Изопреноид 2,6,10,14-тетраметилпентадекан был впервые обнаружен в жире гигантской акулы в 1917 г. Кажется, что на Земле нет ни одного места, где бы изопреноиды не были обнаружены [8].

Брутто-формула	Молекулярная масса	Наименование	Температура, °С	
			кипения	плавления
C ₁₇ H ₃₆	240,48	Гектадекан	302,7	21,98
		2,6,10-Триметилтетрадекан	285	Ниже –80
C ₁₈ H ₃₈	254,50	Октадекан	317,4	28,18
		2,6,10-Триметилпентадекан	300	Ниже –70
C ₁₉ H ₄₀	268,53	Нонадекан	330	32
		2,6,10-Тритетраметилпентадекан	331,2–332,5	Ниже –70
C ₂₀ H ₄₂	282,56	Эйкозан	342,7	36,8
		2,6,10,14-Тетраметилгексадекан	352,5–353,0	–70

Среди регулярных изопреноидов можно выделить следующие гомологические серии: 2,6-диметилалканы (C₉–C₁₃); 2,6,10-триметилалканы (C₁₄–C₁₈); 2,6,10,14-тетраметилалканы (C₁₉–C₂₃); 2,6,10,14,18-пентаметилалканы (C₂₄–C₂₈) и др. Интересно отметить, что регулярные изопреноиды по сравнению с их изомерами — *n*-алканами при практически одинаковой температуре кипения имеют приблизительно на 100° меньшую температуру плавления (см. таблицу).

В нефтях обнаружены два типа изопреноидных алканов с нерегулярным строением основной углеродной цепи: имеющие нерегулярное звено типа «хвост к хвосту» и имеющие нерегулярное звено типа «голова к голове». В нефтях обнаружены также моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические изопреноиды — производные циклоалканов и аренов [7–12].

В последние годы в нефтях обнаружена новая серия изопреноидных алканов, имеющих Т-образное строение [8–10]. В частности, хромато-масс-спектрометрическим методом доказано наличие в нефтях в весьма высокой концентрации (1%) 2,6,10,14-тетраметил-7-[3-метилпентил]нонадекана, имеющего Т-образное строение [10].

Число обнаруженных в нефтях изопреноидных углеводородов уже к середине 1980-х гг. достигло 300, а суммарная концентрация их в пересчете на углеводороды нефти в ряде случаев составляет 20–25%. Серо- и кислородсодержащие соединения нефти построены, главным образом, из тех же структурных фрагментов с явным преобладанием изопреноидных звеньев. Все это, безусловно, подтверждает биологическую природу нефти, являющейся продуктом преобразования липидной части древней живой материи: водорослей, бактерий и высших растений. Поэтому углеводороды нефти, сохраняющие благодаря относительной химической устойчивости информацию о составе и строении своих биологических предшественников, получили название «биологических меток» или «хемофоссилий». Иногда их называют реликтовыми соединениями [11].

Учитывая, что число обнаруженных в нефтях изопреноидов ежегодно увеличивается, можно предположить, что со временем в высококипящих фракциях парафинистых и других нефтей будут обнаружены изопреноиды л-образной структуры. Возможно, одним из них станет 2,6,10,14-тетраметил-7,15-ди-[3-метилпентил]нонадекан.

The molecular composition of the oil-based lubricating-cooling liquid SP-4 has been studied by chromato-mass-spectrometry. The regular isoprenoids 2,6,10,14-tetramethyl pentadecane and 2,6,10,14-tetramethyl hexadecane have been detected in the liquid. It is suggested that in due course isoprenoids of the π -like structure will be detected in the high-boiling fractions of paraffinic crude oils.

Key words: *isoprenoids, oil-based lubricating-cooling liquids.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смазочно-охлаждающие технологические средства и их применение при обработке резанием: Справочник / Под общ. ред. Л. В. Худобина. — М.: Машиностроение, 2006. — 544 с.
2. Кугультинов С. Д., Ковальчук А. К., Портнов И. И. Технология обработки конструкционных материалов. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. — 678 с.
3. Малиновский Г. Т. Масляные смазочно-охлаждающие жидкости для обработки металлов резанием: свойства и применение. — М.: Химия, 1993. — 160 с.
4. Jennings W. Analytical Gas Chromatography. — San Diego: Academic Press, 1997. — 394 p.
5. Скорописцева Н. В., Голубков Ю. В., Куцева М. Е. — ХТТМ. — 2010. — № 1. — С. 51–53.
6. Mair V. J. — Oil and Gas J. — 1964. — V. 62. — № 37. — P. 130–134.
7. Санин П. И. — Успехи химии. — 1976. — Т. 45. — № 8. — С. 1361–1394.
8. Гордадзе Г. Н, Гируц М. В., Кошелев В. Н. Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии. — М.: МАКС Пресс, 2010. — 237 с.
9. Справочник химика. Т. 2 / Под ред. Б. П. Никольского. — Л.: Госхимиздат, 1963. — 1168 с.
10. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. — Нефтехимия. — 1986. — Т. 26. — № 5. — С. 579–582.
11. Петров Ал. А., Абрютин Н. Н. — Успехи химии. — 1989. — Т. 58. — № 6. — С. 983–1005.
12. Чеников И. В. Химия и физика нефти: учеб. пособие. — Краснодар: ГОУ ВПО «КубГТУ», 2010. — 292 с.

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.

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.

В. М. Капустин, Д. Ю. Махин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Влияние содержания масла в парафине на гидрофобизирующие свойства парафиновых эмульсий

Показана возможность применения парафиновой эмульсии в качестве гидрофобизирующего агента для пористых силикатных материалов. Установлено, что на гидрофобные свойства указанного материала влияют как парафин, так и содержащееся в нем масло. Исследовано влияние содержания масла в парафине на гидрофобизирующие свойства эмульсии и гидрофобные свойства пористого силикатного материала.

Ключевые слова: парафиновая эмульсия, парафин, пористый силикатный материал, гидрофобизация.

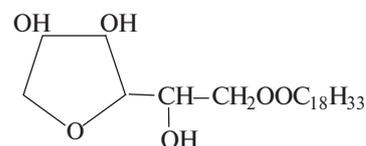
Известно [1–3], что для придания гидрофобных свойств пористым древесно-стружечным материалам широко используют парафиновые эмульсии. Однако сведения о применении эмульсий в силикатных пористых материалах практически отсутствуют. Отмечается [4], что эффективность парафиновой эмульсии как гидрофобизирующего агента зависит от содержания в ней парафина. В то же время, содержание в парафине масла влияет как на свойства самой эмульсии, так и на характеристики пористых материалов. Так, высокое содержание масла в парафине определяет возможность получения стабильной эмульсии, но ухудшает ее гидрофобизирующие свойства. И наоборот, низкое содержание масла приводит к образованию менее стабильной эмульсии, но с лучшими гидрофобизирующими свойствами. Однако в настоящее время нет литературных данных, которые позволяли бы подбирать содержание масла в парафине, обеспечивающее максимальную степень гидрофобизации пористого силикатного материала.

Цель данной работы — исследование влияния содержания масла в парафине на гидрофо-

бизирующие свойства эмульсии и на гидрофобные свойства пористого силикатного материала с помощью определения краевого угла смачивания и коэффициента капиллярного водопоглощения.

Для приготовления парафиновой эмульсии использовали парафин с содержанием масла 2,5% и температурой плавления 52,4°C. Компонентный состав парафина представлен в основном *n*-алканами с числом атомов углерода 21–33 (рис. 1).

В качестве эмульгирующего агента использовали сорбитан моноолеат (Span 80), структурная формула которого представлена ниже:



Основные физические свойства эмульгирующего агента указаны в работе [5].

Эмульсии получали на лабораторном диспергаторе СПЕМП-1/0,003-Л-2,2 путем добавления воды к заранее приготовленной смеси парафина и эмульгатора. Скорость добавления воды поддерживали постоянной на уровне 10–20 мл/мин. Температуру процесса поддерживали в интервале 70–90°C. Концентрация эмульгатора в эмульсиях была

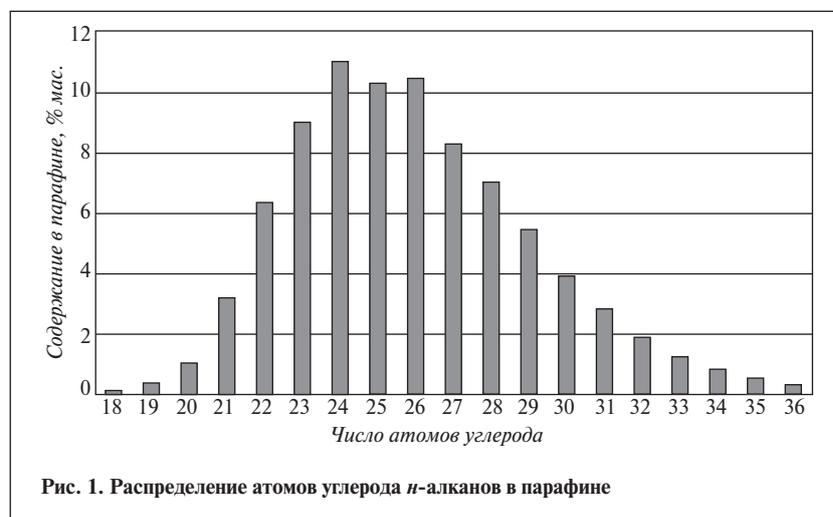


Рис. 1. Распределение атомов углерода *n*-алканов в парафине

Эмульсии	Содержание, % мас.			
	парафина	минерального масла	минерального масла в парафине	минерального масла в эмульсии
ПЭМ1	52,0	0,0	2,5	1,3
ПЭМ2	50,5	1,5	4,3	2,8
ПЭМ3	48,0	4,0	11,4	5,2
ПЭМ4	46,0	6,0	16,8	7,2
ПЭМ5	41,0	11,0	29,8	12,0
ПЭМ6	37,0	15,0	39,5	15,9
ПЭМ7	32,0	20,0	50,8	20,8
ПЭМ8	27,0	25,0	61,1	25,7
ПЭМ9	17,0	35,0	78,8	35,4
ПЭМ10	5,0	47,0	94,9	47,1

Примечание. Содержание во всех эмульсиях эмульгатора — 3% мас., воды — 45% мас.

постоянной — 3% мас. Для приготовления эмульсий различного состава в парафин добавляли разное количество масла, полученного из одной масляной фракции. Для приготовления всех эмульсий использовали один и тот же эмульгатор, поэтому эмульсии различались только содержанием масла в парафине. Состав полученных парафиновых эмульсий представлен в **таблице**.

Для определения гидрофобизирующих свойств эмульсий исследовали зависимость краевого угла смачивания θ от содержания масла в парафине для системы (капля парафиновой эмульсии — пористый силикатный материал — воздух). Количественную характеристику смачивания определяли как косинус краевого угла по формуле:

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2},$$

где h — высота капли, d — диаметр основания капли.

Параметры капли h и d определяли на установке, основными узлами которой являлись катетометр КМ-6, измерительная ячейка-кювета и осветительное устройство, обеспечивающее контрастное изображение капли и исследуемой поверхности.

Для определения коэффициента капиллярного водопоглоще-

ния образцы (призмы размером $10 \times 10 \times 30$ мм) силикатного материала, полученные с использованием парафиновой эмульсии, взвешивали на электронных весах Adventurer Pro. Образцы помещали вертикально в чашку с водой на фильтровальную бумагу; уровень воды поддерживали постоянным (не более 1–2 мм) в течение всего эксперимента. Образцы извлекали с постоянным интервалом времени и взвешивали. Взвешивание образцов силикатного материала проводили до прекращения изменения массы. Прирост массы на единицу поверхности ($\text{кг}/\text{м}^2$) рассчитывали по формуле:

$$\Delta M = (M_{t+1} - M_t) \cdot 10^3 / (ab) \cdot 10^{-4},$$

где ΔM — прирост массы образца, кг; M_t и M_{t+1} — масса образца до и после погружения в чашку с

водой, кг; a, b — геометрические размеры образца, м.

По результатам измерений строили график зависимости прироста массы образцов от корня квадратного времени поглощения воды, а коэффициент k капиллярного водопоглощения определяли как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

Установлено, что парафиновые эмульсии с разным содержанием масла в парафине по-разному влияют на гидрофобные свойства силикатного материала. На **рис. 2** представлена зависимость краевого угла смачивания на границе раздела (воздух — силикатный материал, модифицированный парафиновой эмульсией, — вода) при переходе от эмульсии ПЭМ1 к ПЭМ10.

Полученная зависимость характеризуется тремя областями. В области повышения содержания масла в парафине до 11,4% мас. краевой угол смачивания увеличивается, что свидетельствует об улучшении гидрофобных свойств пористого силикатного материала. Область с содержанием масла в парафине 11,4–50,8% мас. характеризуется снижением гидрофобных свойств, а дальнейшее увеличение содержания масла не изменяет краевой угол смачивания. При этом использование эмульсий с содержанием масла в парафине более 39,5% мас. приво-

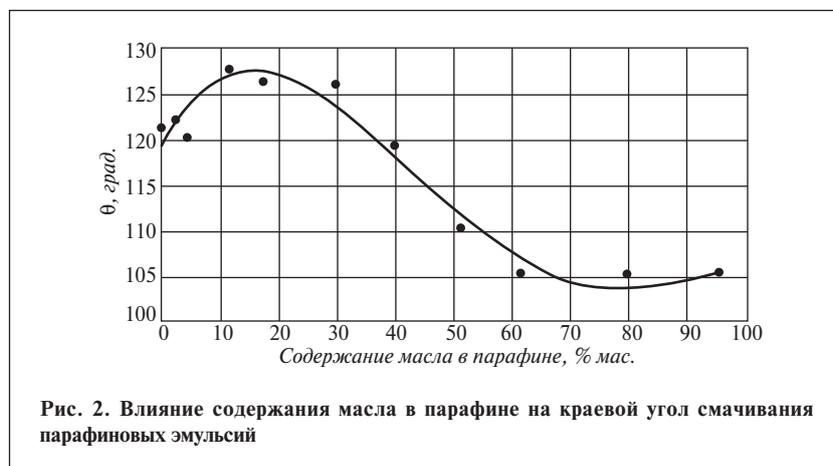


Рис. 2. Влияние содержания масла в парафине на краевой угол смачивания парафиновых эмульсий

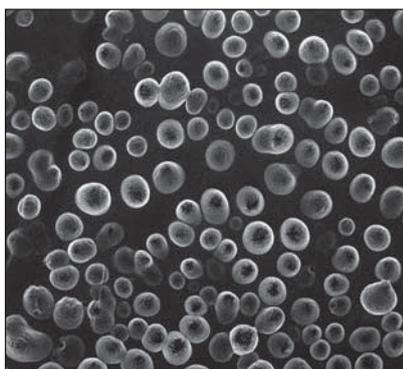


Рис. 3. Микрофотография парафиновой эмульсии ПЭМ1

дит к получению материала с худшими гидрофобными свойствами, чем у материала, полученного без использования парафиновых эмульсий. Этот эффект можно объяснить тем, что частицы парафина, адсорбируясь на поверхности пор силикатного материала, повышают поверхностное натяжение на границе раздела поверхность поры — вода, увеличивая тем самым поверхностную энергию материала, а значит, и его гидрофобные свойства. Электронно-микроскопический снимок парафиновой эмульсии ПЭМ1, полученный на приборе QUANTA 200 3D в режиме низкого вакуума, приведен на рис. 3.

В то же время, повышение поверхностного натяжения вызывает ухудшение капиллярного впитывания воды. Согласно работе [6], лучше смачивает поверхность та жидкость, которая по полярности ближе к смачиваемому

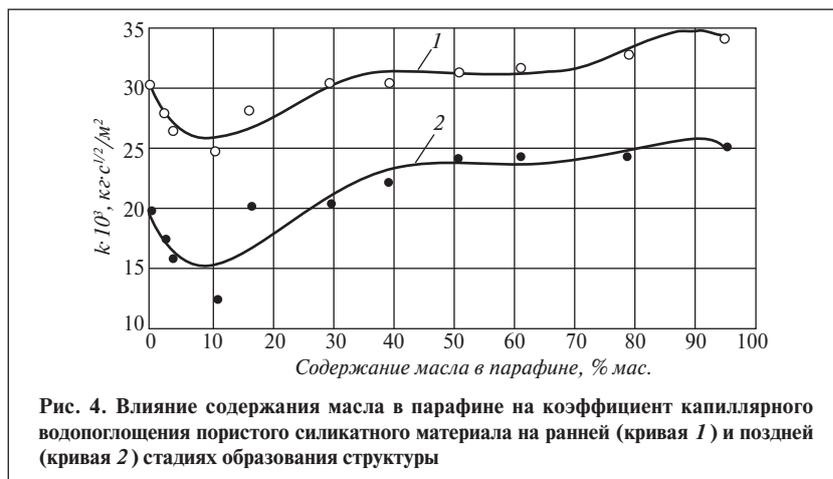


Рис. 4. Влияние содержания масла в парафине на коэффициент капиллярного водопоглощения пористого силикатного материала на ранней (кривая 1) и поздней (кривая 2) стадиях образования структуры

веществу. С этой точки зрения увеличение содержания масла в парафине должно уменьшать угол смачивания и увеличивать коэффициент капиллярного водопоглощения. На рис. 4 представлены результаты исследования влияния содержания масла в парафине на коэффициент капиллярного водопоглощения силикатного материала.

Экстремальный характер зависимости можно объяснить тем, что частицы парафина с низким содержанием масла, равномерно адсорбируясь на поверхности капиллярно-пористой структуры силикатного материала, способствуют гидрофобизации поверхности пор и уменьшению коэффициента капиллярного водопоглощения. Однако увеличение содержания масла в парафине более 11,4% мас. приводит к увеличению проницаемости силикатного материала, что связано

со снижением скорости процесса гидратации и увеличением количества открытых пор материала.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- введение парафиновой эмульсии в состав пористого силикатного материала увеличивает его гидрофобные свойства;
- минеральное масло не обладает гидрофобизирующими свойствами; при увеличении содержания масла в парафине гидрофобизирующее действие парафина и, следовательно, парафиновой эмульсии снижается;
- повышение содержания масла в парафине выше 11,4% мас. приводит к увеличению водопроницаемости силикатного материала и ограничивает выбор типа парафина для приготовления эмульсии, применяемой с целью обеспечения наиболее эффективной гидрофобизации материала.

The possibility of use of paraffinic emulsion as a hydrophobizing (water-repelling) agent is shown for porous silicate materials. It is proved that the water-repelling (hydrophobic) properties of the referred material affect both the paraffin and the oil contained in it. The influence of the oil content in the paraffin on the water-repelling properties of the emulsion and water-repelling properties of simple silicate materials is studied.

Key words: paraffinic emulsion, paraffin, porous silicate material, hydrophobization, water-repelling.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mujika R, Aguilar-Garcia C., Juarez-Arroyo F. et al. — Journal of Dispersion Science and Technology. — 2007. — V. 28. — P. 830.
2. Shi S. H., Gardner D. J., Wang J. Z. — Wood Fiber Sci. — 2000. — V. 32. — P. 273.
3. Gindl M., Sinn G., Gindl W. et al. — Colloids Surf. — 2001. — V. 181. — P. 282.
4. Mujika R., Covian I., Tejera-Garcia R. et al. — Journal of Dispersion Science and Technology. — 2005. — V. 26. — P. 12.
5. Liu W. R., Sun D. J., Li C. F. et al. — J. Colloid Interface Sci. — 2006. — V. 303. — P. 558.
6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1988. — 464 с.

С. Маринович, Т. Боланча, С. Юкич, В. Рукавина, А. Юкич
INA Oil Industry Ltd., Refining and Marketing,
University of Zagreb (Zagreb, Croatia)

Вычисление низкотемпературных характеристик дизельного топлива с помощью искусственных нейронных сетей

Для вычисления низкотемпературных характеристик дизельного топлива — температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости использовали два типа нейронных сетей: многослойный персептрон и сеть с радиально-базисной функцией, исходными данными в которых являются цетановое число, плотность, вязкость, суммарное содержание ароматических углеводородов и температуры выкипания 10, 50 и 90% об. Алгоритмы обучения, число нейронов на скрытых уровнях и размер обучающей выборки варьировали для создания модели, обеспечивающей максимальную точность прогнозирования.

Выявлено, что в случае использования многослойных персептронов точность прогнозирования выше. Абсолютная погрешность (0,58° для температуры помутнения и 1,46° для предельной температуры фильтруемости) находится в пределах воспроизводимости стандартных методов определения низкотемпературных свойств.

Ключевые слова: дизельное топливо, температура помутнения, предельная температура фильтруемости, искусственные нейронные сети.

Температура помутнения и предельная температура фильтруемости (ПТФ) являются основными параметрами, которые учитывают при оценке низкотемпературных свойств дизельных топлив. Низкотемпературные характеристики дизельных топлив определяют стандартными методами (ASTM, ISO и др.). Альтернативой этим методам являются прогностические модели, исходными данными в которых служат другие характеристики топлива (состав, физико-химические свойства). Температура помутнения топлива в основном зависит от состава парафиновых углеводородов и может быть с достаточной точностью вычислена с помощью простых аппроксимирующих моделей. ПТФ, напротив, является сложной функцией, зависящей от состава парафинов, содержания ароматических углеводородов, плотности, вязкости [1]. В этой связи, при вычислении ПТФ

следует применять нелинейные алгоритмы [2].

В настоящее время одним из наиболее распространенных методов моделирования являются искусственные нейронные сети (ИНС). В некоторых работах по прогнозированию характеристик дизельного топлива с помощью ИНС [1–4] отмечена высокая точность вычислений. Цель данной работы — выявление применимости двух ИНС (многослойного персептрона и сети с радиально-базисной функцией) для вычисления температуры помутнения и ПТФ товарного дизельного топлива. Входными переменными в моделях служат цетановое число, плотность, вязкость, суммарное содержание ароматических углеводородов и температуры выкипания 10, 50 и 90% об. топлива.

ИНС позволяют обнаружить нижележащие весьма сложные связи между входными параметрами и результатами обработки.

Однако, поскольку ИНС являются универсальными аппроксиматорами функций, они не предоставляют след ревизии, исходя из которого можно объяснить результаты моделирования [5]. ИНС получают в процессе обучения, т. е. в сеть неоднократно вводят входные и выходные параметры, которые должны быть согласованы. Хотя процедура обучения может занимать много времени, после обучения сеть дает ответ практически мгновенно. Двумя наиболее широко применяемыми ИНС являются многослойные сети с прямой связью: многослойный персептрон (МП) и сеть с радиально-базисной функцией (РБФ) [6, 7].

МП во многих предметных областях обеспечивает наилучшую результативность. Такие сети включают входной уровень, ряд скрытых уровней и выходной уровень. Сети обучают с помощью итеративных алгоритмов, лучшим среди которых считается

алгоритм обратного распространения [8]. Значительное количество исследований направлено на совершенствование алгоритмов обучения ИНС. Двумя важнейшими являются алгоритмы оптимизации второго порядка: метод сопряженных градиентов и метод Левенберга—Маркара [9, 10]. Эти алгоритмы обычно намного быстрее (на один или два порядка) сходятся, чем алгоритм обратного распространения. Алгоритм Левенберга—Маркара применим только для задач регрессии с низким уровнем шума с использованием квадратичной функции ошибок. В данных условиях указанный алгоритм может быть очень быстрым. Метод сопряженных градиентов эффективен при низких требованиях к объему памяти и высокой стабильности [7].

В отличие от МП, сети с РБФ состоят только из трех уровней: входного, одного скрытого и выходного. Нейроны скрытого уровня выступают в качестве кластерных центров, группирующих похожие задачи при обучении. Эти нейроны содержат функции преобразования Гаусса, выходные параметры которых обратно пропорциональны расстоянию от центра нейрона [7]. В сетях с РБФ используется двухстадийный процесс обучения. Вначале происходит перераспределение радиальных центров и их отклонений, а затем — оптимизация выходного уровня. В классических сетях с РБФ на выходном уровне применяется функция активации, при этом может использоваться линейная оптимизация (псевдообратная). Данный подход по сравнению с обучением МП отличается большей скоростью. Для выделения групп данных должны быть заданы центры. Двумя принятыми методами обучения сетей с РБФ являются подвыборка и алгоритм поиска k средних. Алгоритм подвыборки

произвольно выбирает учебные пункты, которые затем копируются в радиальные единицы [7, 11]. Алгоритм поиска k средних пытается выбрать оптимальное множество точек, которые помещаются в центроиды кластеров данных режима обучения. После выделения центров устанавливаются отклонения. К трем наиболее распространенным алгоритмам установления отклонений относятся: задание отклонения, выбранного пользователем, изотропный выбор отклонений [7, 11] (одинаковых для всех единиц, выбирается эвристически для отражения числа центров и объема, который они занимают) и алгоритм k -ближайшего соседа [7, 9] (отклонение каждой единицы устанавливается индивидуально по среднему расстоянию до ее k -ближайшего соседа). Сети с РБФ отличаются от МП явными преимуществами (простой структурой сети и высокой скоростью сходимости на стадии обучения), которые обуславливают их широкое применение.

Для получения экспериментальных данных, необходимых для обучения ИНС, с автозаправкой Хорватии в течение 4 мес стандартным методом отбора проб [12] были отобраны 180 образцов дизельного топлива. Образцы хранили в плотно закупоренных стеклянных бутылках

при температуре не выше 4°C. Перед проведением анализов образцы выдерживали при комнатной температуре ($22 \pm 5^\circ\text{C}$). Определяли цетановое число, плотность, вязкость, суммарное содержание ароматических углеводородов, температуры выкипания 10, 50 и 90% об., температуру помутнения и ПТФ всех образцов. Стандартные методы, использованные при определении характеристик образцов, приведены в табл. 1 [13–19].

Для моделирования температуры помутнения и ПТФ исследуемых образцов использовали и оптимизировали различные МП и сети с РБФ. Для МП применяли двухэтапную методику обучения. На первом этапе, состоящем из 100 тренировочных периодов, использовали алгоритм обратного распространения. На втором этапе использовали методы сопряженных градиентов и Левенберга—Маркара. Конец обучения определялся не ограниченным количеством пройденных тренировочных периодов, а временем, при котором обеспечивается абсолютный минимум на поверхности погрешностей [7]. Целью двухэтапной методики обучения было избежание возможных локальных минимумов в течение первого этапа, а также обеспечение быстрой сходимости к области абсолютного минимума

Таблица 1

Характеристики	Метод определения	r
Температура помутнения, °C	EN 23015/ASTM D 2500	2
ПТФ, °C	EN 116/ASTM D 6371	1,76
Цетановое число	Метод Хорватии	0,9
Плотность, кг/л	EN ISO 3675/ASTM D 1298	0,0005
Вязкость, мм ² /с	EN ISO 3104/ASTM D 445	0,14–3
Суммарное содержание ароматических углеводородов, % мас.	EN 12916/ASTM D 5186	0,7
Температура выкипания, °C		
10% об.	EN ISO 3405/ASTM D 86	3
50% об.	То же	3
90% об.	То же	3,5

Примечание. r — воспроизводимость, как указано в стандартах ASTM.

на поверхности погрешностей на втором этапе.

МП состоял из трех уровней: входного, скрытого и выходного. Входной уровень содержал 7 нейронов: цетановое число, плотность, вязкость, суммарное содержание ароматических углеводородов и температуры выкипания 10, 50 и 90% об. Число нейронов на скрытом уровне варьировали от 2 до 14 (на втором этапе). На выходном уровне содержался только один нейрон, так как каждая ИНС предназначалась для прогнозирования только одной характеристики (температуры помутнения или ПТФ). Для выявления влияния на точность прогнозирования размера обучающей выборки последний изменяли в пределах от 30 до 90 с шагом 10.

Радиальный уровень сети РБФ обучали, применяя алгоритм поиска k средних и два других алгоритма: изотропный выбор отклонений и алгоритм k -ближайшего соседа. Значения изотропного фактора отклонений и числа k -ближайших соседей составляли соответственно 1 и 10. Число нейронов на входном и выходном уровнях было таким же, как и в случае МП. Число нейронов на скрытом уровне варьировали от 5 до 17 (на втором этапе). Размер обучающей выборки изменяли в пределах от 30 до 90 с шагом 10. На выходе обеих ИНС использовали функцию активации, которая предоставляет большие возможности экстраполяции, чем логистическая функция активации [7].

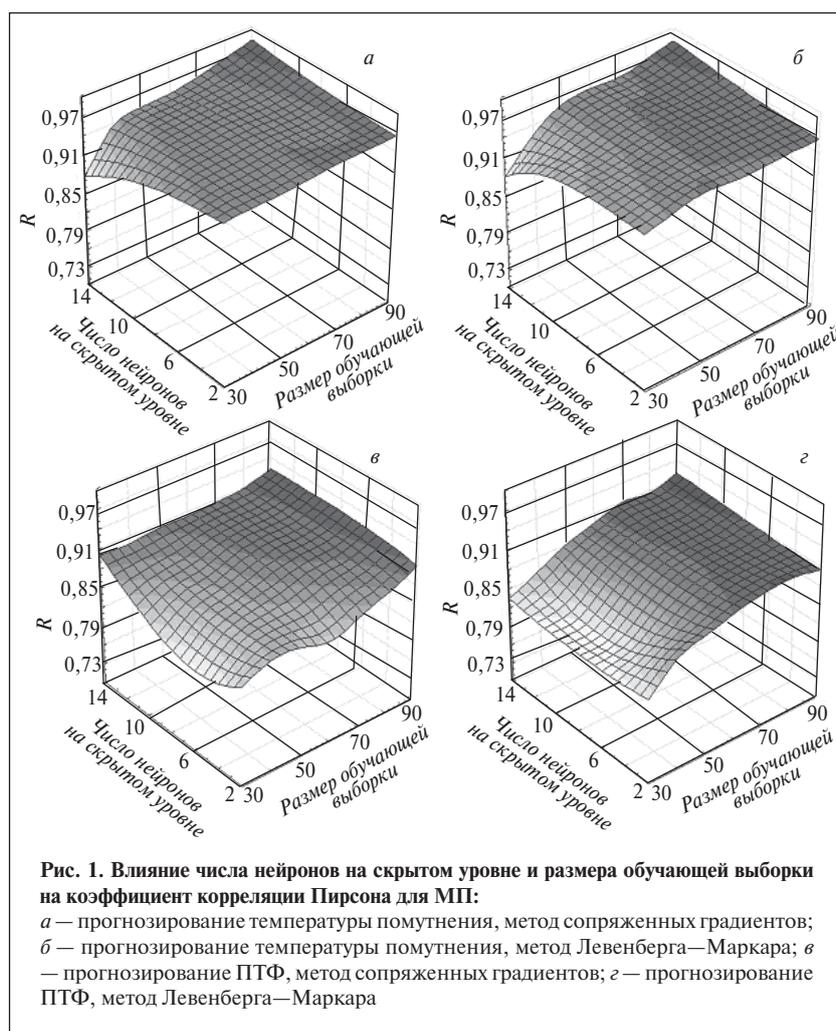
В конечном итоге, для вычисления каждой характеристики топлива (ПТФ и температуры помутнения) были созданы по 98 МП и по 98 сетей с РБФ. Таким образом, общее число ИНС составило 392. Точность моделирования оценивали по коэффициенту корреляции R Пирсона между предсказанной и реальной величиной, средней относительной

погрешности и средней абсолютной погрешности вычисляемой величины. Все вычисления производили с использованием программного обеспечения Statistica 7.1 (StatSoft Inc., США).

Массив экспериментальных данных делили на три подмассива: обучающая выборка, набор выбора и тестовая выборка. Первую выборку использовали для обучения ИНС, набор выбора — для предотвращения процесса переобучения. Тестовую выборку использовали для сравнения результатов моделирования различными ИНС. Размер обучающей выборки подбирали таким образом, чтобы исключить лишние эксперименты в тех случаях, когда это не уменьшит точность моделирования. Число нейронов

на скрытых уровнях оптимизировали с точки зрения уменьшения времени моделирования.

На рис. 1 приведены характеристики моделирования температуры помутнения и ПТФ, полученные с помощью МП, обученные методами сопряженных градиентов и Левенберга—Маркара. Видно, что эти ИНС в целом дают стабильные результаты: коэффициент корреляции устойчиво увеличивается с размером обучающей выборки и числом нейронов на скрытом уровне. Вычисление температуры помутнения с использованием обоих алгоритмов обучения дает удовлетворительные результаты во всей области экспериментальных данных. Исключениями являются ИНС, сочетающие



максимальное число нейронов на скрытом уровне (14) и минимальную обучающую выборку (30). Эти ИНС дают значительно худшие результаты, что свидетельствует об их переобучении. Результаты вычисления ПТФ несколько хуже, чем температуры помутнения, и в большей степени зависят от числа нейронов на скрытом уровне и размера обучающей выборки. Это можно объяснить тем, что ПТФ, в отличие от температуры помутнения, зависят не только от характеристик дизельного топлива, взятых в качестве исходных данных. Несмотря на это, приемлемые значения R при большом размере обучающей выборки (см. рис. 1, z) или при меньшем ее размере, но большом числе нейронов на скрытом уровне (см. рис. 1, $в$) свидетельствуют о возможности использования МП для прогнозирования ПТФ дизельного топлива.

При прогнозировании температуры помутнения максимальный коэффициент корреляции обеспечивает МП, обученный методом Левенберга—Маркара, с размером обучающей выборки, равным 90, и 14 нейронами на скрытом уровне (см. рис. 1, $б$). Для уменьшения затрат времени на лабораторные эксперименты принято ограничивать размер обучающей выборки. Из рис. 1, a и $б$, видно, что размер обучающей выборки можно уменьшить до 40 без значительного снижения точности модели. При прогнозировании ПТФ максимальный коэффициент корреляции обеспечивает МП, обученный методом сопряженных градиентов, с размером обучающей выборки, равным 90, и 14 нейронами на скрытом уровне, (см. рис. 1, z).

На рис. 2 приведены характеристики моделирования температуры помутнения и ПТФ, полученные с помощью сетей с РБФ. Аналогично МП, сети с РБФ обеспечивают большие коэффи-

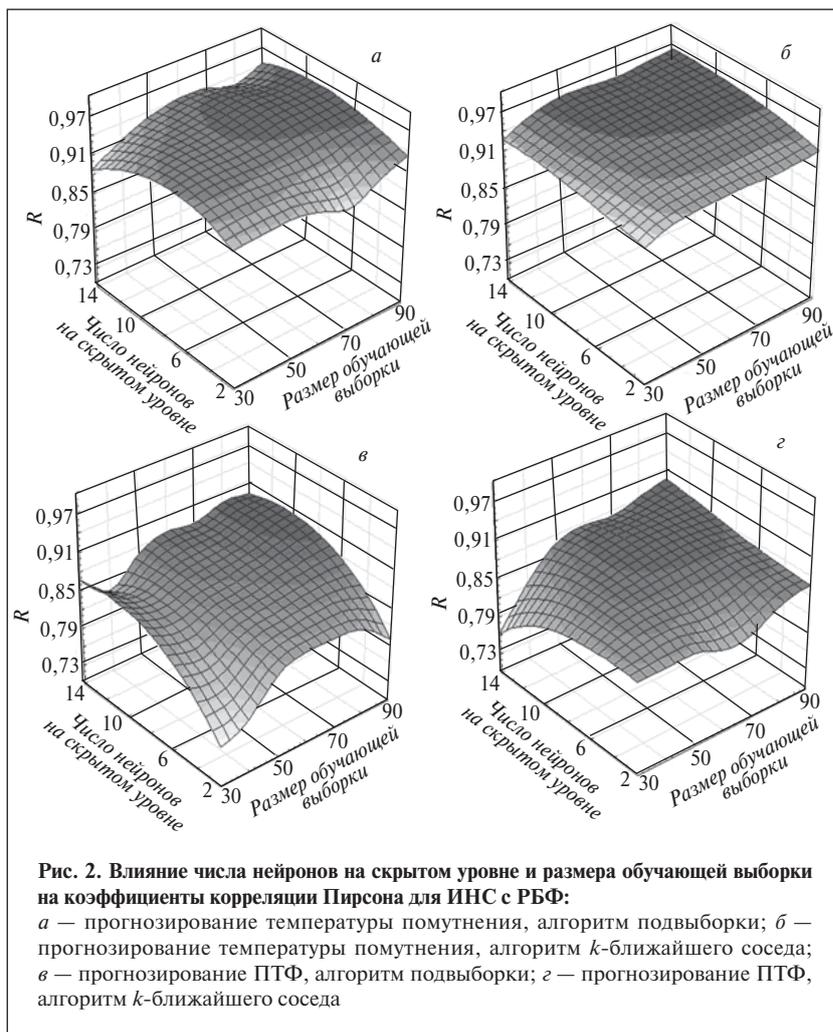


Рис. 2. Влияние числа нейронов на скрытом уровне и размера обучающей выборки на коэффициенты корреляции Пирсона для ИНС с РБФ: a — прогнозирование температуры помутнения, алгоритм подвыборки; $б$ — прогнозирование температуры помутнения, алгоритм k -ближайшего соседа; $в$ — прогнозирование ПТФ, алгоритм подвыборки; z — прогнозирование ПТФ, алгоритм k -ближайшего соседа

циенты корреляции при моделировании температуры помутнения, чем ПТФ. Размер обучающей выборки при вычислении температуры помутнения можно уменьшить до 40 без заметного снижения точности. В случае использования алгоритма k -ближайшего соседа (см. рис. 2, $б$) число нейронов на скрытом уровне не влияет на точность моделей. В то же время, при использовании алгоритма подвыборки, максимальные коэффициенты корреляции были получены для ИНС с 11–15 нейронами на скрытом уровне (см. рис. 2, a). Также, как и в случае МП, точность прогнозирования ПТФ в большей степени, чем температуры помутнения, зависит от числа нейронов и размера обучающей выборки, при максимальных

значениях которых достигается наибольшая точность (см. рис. 2, $в$ и z). В целом, коэффициенты корреляции для сетей с РБФ меньше, чем для МП.

В соответствии с вышеизложенным, для прогнозирования температуры помутнения лучше использовать МП. Характеристики оптимальных МП приведены в табл. 2. Видно, что как для ПТФ, так и для температуры помутнения коэффициенты корреляции удовлетворительны. Абсолютная погрешность сопоставима с воспроизводимостью стандартных методов определения ПТФ и температуры помутнения (см. табл. 1).

Таким образом, наибольшую точность вычисления температуры помутнения обеспечивают

Таблица 2

Характеристики	Относительная погрешность	Абсолютная погрешность, °С	R
Температура помутнения	–0,08	0,58	0,9791
ПТФ	0,17	1,46	0,9242

МП с использованием метода Левенберга—Маркара на второй стадии обучения. Максимальный коэффициент корреляции был достигнут при наибольших числе нейронов на скрытом уровне и размере обучающей выборки. Прогнозирование ПТФ с максимальной точностью обеспечивают

МП, использующие на стадии обучения метод сопряженных градиентов, при этом максимальный коэффициент корреляции также достигается при наибольших числе нейронов на скрытом уровне и размере обучающей выборки. Значения абсолютной погрешности (0,58°С для темпе-

ратуры помутнения и 1,46°С для ПТФ) свидетельствуют о том, что созданные ИНС позволяют вычислять низкотемпературные характеристики дизельного топлива с достаточной точностью. Разработанные модели могут применяться на нефтеперерабатывающих предприятиях для непрерывного контроля технологических процессов или в лабораториях для быстрого вычисления низкотемпературных характеристик дизельного топлива.

For calculating low-temperature properties (cloud point and cold filter plugging point) of diesel fuel, use was made of two types of neural networks: multilayer perceptron and network with radial-basis function, the original data in which are cetane number, density, viscosity, total aromatic hydrocarbon content, and temperature of boiling-off of 10, 50, and 90 vol. %. The instruction algorithms, number of neurons at the hidden levels, and size of the instruction sample were varied for creating a model that ensures maximum prediction accuracy. It was found that prediction accuracy is higher if multilayer perceptrons are used. The absolute error (0.58° for cloud point and 1.46° for cold filter plugging point) lies within the reproducibility of standard methods of determination of cold properties.

Key words: diesel oil, cloud point, cold filter plugging point, artificial neural network.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu C., Zhang J., Li W. *et al.* — Fuel Process. Technol. — 2006. — N. 87. — P. 585–590.
2. Pasadakis N., Sourligas S., Foteinopoulos C. — Fuel. — 2006. — N. 85. — P. 1131–1137.
3. Yang H., Ring Z., Briker Y. *et al.* — Ibid. — 2002. — N. 81. — P. 65–74.
4. Korres D. M., Anastopoulos G., Lois E. A. *et al.* — Ibid. — P. 1243–1250.
5. Satchwell C. Pattern Recognition and Trading Decisions. — New York: McGraw Hill, 2005.
6. Melin P., Castillo O. Hybrid Intelligent Systems for Pattern Recognition Using Soft Computing. — Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2005.
7. Hill T., Lewicki P. Statistics: Methods and Applications. — Tulsa: StatSoft Inc., 2005.
8. Graupe D. Principles of Artificial Neural Networks. 2nd ed. — New Jersey: World Scientific, 2007.
9. Bishop C. Neural Networks for Pattern Recognition. — Oxford: University Press, 1995.
10. Shepard A. J. Second-Order Methods for Neural Networks. — New York: Springer, 1997.
11. Haykin S. Neural Networks: A Comprehensive Foundation. — New York: Macmillan Publishing, 1994.
12. EN 14275:2003 «Automotive fuels — Assessment of Petrol and Diesel Fuel Quality — Sampling from Retail Site Pumps and Commercial Site Fuel Dispensers».
13. PAC PetroSpec Calibration Update Software. — Houston: Petroleum Analyzer Company, 2001.
14. ASTM D 1298–1999 «Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Product by Hydrometer Method».
15. ASTM D 445–2006 «Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)».
16. EN 12916:2006 «Petroleum Products — Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates — High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection».
17. ASTM D 86–2005 «Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure».
18. ASTM D 2500–2009 «Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products».
19. ASTM D 6371–2010 «Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels».

Р. Г. Нигматуллин, Д. М. Костенков, А. Г. Хафизова, С. С. Пелецкий
ООО «Инпрогресс» (г. Уфа)

Экспресс-устройство для определения степени разбавления моторных масел топливом и изнашивания двигателя

Описано экспресс-устройство для определения степени разбавления моторных масел топливом и изнашивания двигателя. Экспресс-анализ масла проводится при работающем двигателе без предварительного отбора пробы.

Ключевые слова: экспресс-устройство, диагностика смазочных материалов, топливо, вакуум, магнит, частицы износа двигателя, экспресс-анализ.

В моторном масле [1], находящемся в масляной системе двигателя внутреннего сгорания (ДВС), происходят непрерывные количественные и качественные изменения. Количественные изменения, известные под общим названием «старение масла», включают целый ряд физических и химических процессов, протекающих в масляной системе. При неисправностях в работе топливной аппаратуры, систем охлаждения и очистки воздуха от пыли в масло попадают топливо, охлаждающая жидкость и пыль, которые вызывают изнашивание деталей и появление отложений.

Нами предложено устройство [2], обеспечивающее быстрое определение качества моторного масла путем установления разбавления топливом работающего моторного масла, а также определение степени изнашивания ДВС. Устройство может использоваться в нефтяной, автомобильной, авиационной и других отраслях промышленности, где необходимо контролировать качество работающих моторных масел.

Устройство (см. рисунок) включает термостойкую трубку 1 диаметром 2–4 мм и длиной 500–600 мм, соединенную с термопарой 2, связанной с регистратором 3 температуры и времени. Через

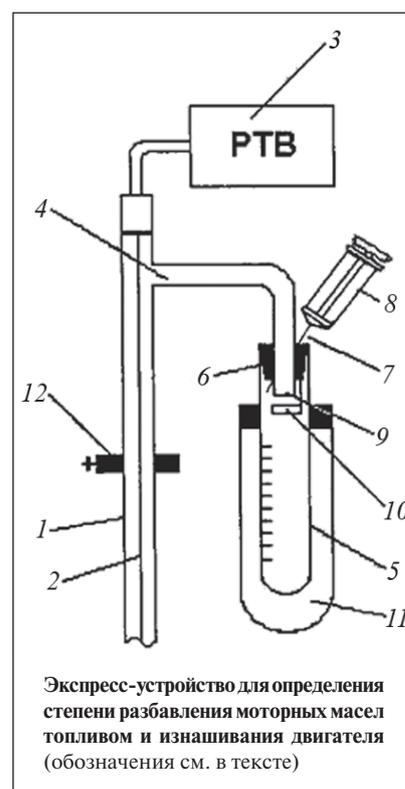
отвод 4 термостойкая трубка соединена с емкостью 5, имеющей герметичную пробку 6, в которую вставлена игла 7 шприца 8. Отвод 4 имеет сопло 9, вблизи которого в емкости 5 расположен магнит 10. Емкость 5 помещена в термостат 11. На термостойкой трубке установлен фиксатор 12 с возможностью перемещения.

Экспресс анализ масла проводится при работающем двигателе без предварительного отбора пробы. Движение моторного масла из картера работающего ДВС по термостойкой трубке и наполнение емкости производится с помощью разрежения, создаваемого шприцем.

Устройство работает следующим образом. Вначале масломерную линейку извлекают из отверстия картера, определяют отметку уровня масла, на основании чего устанавливают фиксатор 12 на термостойкой трубке 1, которую затем опускают в отверстие масломерной линейки. При этом фиксируют температуру регистратором 3 температуры и времени. Не менее чем через 10 мин (время термостатирования термостойкой трубки) резко откачивают воздух шприцем 8, т. е. создают вакуум, и фиксируют шприц. Одновременно с созданием вакуума включают секундомер или фиксируют тай-

мер на регистраторе 3. Момент времени поступления 10 мл масла в емкость 5 соответствует времени окончания опыта. Время заполнения пробирки, зависящее от величины вакуума, объема пробирки, диаметра трубки и сопла и температуры подбирают экспериментально. Оно должно быть в пределах 50–200 с.

По известным времени истечения, объему заполнения свежим



Экспресс-устройство для определения степени разбавления моторных масел топливом и изнашивания двигателя (обозначения см. в тексте)

Содержание, %	Время заполнения пробирки, с
<i>Бензина АИ-95 в масле SAE 5W40</i>	
0	112
2	87,5
6	64,5
<i>Дизельного топлива в масле М-10Г2К</i>	
0	117,5
4	91,5
6	79,0

маслом емкости в зависимости от диаметра трубки и сопла и температуре масла определяют степень разбавления работающего масла топливом. По наличию продуктов изнашивания — частиц железа на магните — определяют начало изнашивания двигателя, а по массе этих продуктов на магните определяют содержание продуктов изнашивания в масле. Допустимое содержание продуктов изнашивания в масле для дизеля составляет 100 мг/л, в масле для бензинового двигателя — 600 мг/л.

Ниже приведены примеры использования экспресс-устройства. Синтетическое моторное масло SAE 5W40 вязкостью при 100°C 13 мм²/с разбавляли 2 и 6% бензина АИ-95 и определяли время поступления масла при температуре 23°C через трубку

в пробирку емкостью 10 мл при создании шприцем вакуума 53,3 кПа. Результаты эксперимента приведены в **таблице**.

В следующем опыте с использованием предлагаемого устройства определяли время поступления синтетического отработанного моторного масла 5W40 в пробирку емкостью 10 мл при тех же условиях. Время поступления масла в пробирку составило 86 с. Интерполяцией из таблицы было получено содержание в масле бензина 2,13%.

В другой серии экспериментов дизельное минеральное масло М-10Г₂К вязкостью при 100°C 10,76 мм²/с разбавляли 4 и 6% летнего дизельного топлива и с помощью предлагаемого устройства определяли время поступления дизельного масла через трубку в

пробирку емкостью 10 мл при разряжении 46,65 кПа и температуре 23°C (см. таблицу).

С использованием предлагаемого способа определяли время заполнения пробирки отработанным дизельным маслом М-10Г₂К при тех же условиях. Время заполнения пробирки маслом составило 105 с. Интерполяцией данных таблицы было определено, что в отработанном дизельном масле содержится 2,1% дизельного топлива.

Определение продуктов износа двигателя в работающем масле проводили следующим образом. Магнит взвешивали до начала проведения испытаний на аналитических весах. После проведения испытаний магнит с продуктами износа очищали от остатков масла растворителем, сушили и взвешивали снова. По разности результатов определяли наличие и массу намагниченных продуктов изнашивания двигателя.

Таким образом, предложенное устройство позволяет проводить экспресс-оценку разбавления топливом работающего моторного масла и определять степень изнашивания ДВС по наличию в масле железа.

A fast (express) device for determining the degree of motor oil dilution with a fuel and the engine wear is described. Express (proximate) analysis is performed for a working engine without presampling.

Key words: *express device, fast device, diagnosis of lubricating materials, fuel, vacuum, magnet, abraded engine particles, express analysis, proximate analysis.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Панок К. К.** Смазочные масла. — М.: Воениздат, 1962. — 256 с.
2. Пат. 2334212 (РФ).

Вниманию специалистов!

А. А. Гайле, В. Н. Чистяков, Ю. А. Цхведиани, Б. М. Сайфидинов

МАЛОТОННАЖНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ, ГАЗА И ГАЗОКОНДЕНСАТА

В монографии рассмотрены современное состояние малотоннажной переработки нефти, газа и газоконденсата в России, проблемы и перспективы мини-НПЗ. Обсуждаются традиционные и альтернативные технологии, в том числе экстракционные процессы, позволяющие повысить качество моторных топлив и мазута, а также технологии получения синтетического жидкого топлива из природного и попутного нефтяного газа.

Книга предназначена для специалистов нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли, предпринимателей.

СПб.: Химиздат, 2010. — 336 с.

М. Х. Аннагиев, С. С. Байрамова, З. А. Мамедов, Дж. И. Мирзай
Институт химических проблем им. акад. М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана

Сорбенты на основе диатомита Шемахинского месторождения для очистки отработанных компрессорных масел

Обработкой диатомита Шемахинского месторождения водными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия получены его модифицированные формы, исследованные в процессе регенерации отработанного компрессорного масла КМ-40. Показано, что модифицированные формы диатомита по очищающей способности превосходят природную форму. Установлено, что существующие на поверхности исходной и модифицированных форм диатомита кислотные и основные центры активны в процессе очистки отработанного компрессорного масла.

Ключевые слова: сорбенты, сорбция, диатомит, компрессорное масло, очистка.

Диатомит, состоящий, в основном, из активного кремнезема, является одним из наиболее распространенных природных силикатов. Учитывая большие запасы диатомита в Азербайджане, получение на его основе эффективных адсорбентов имеет важное практическое значение. Известно, что сорбенты на основе природных тонкопористых осадочных пород могут применяться для очистки и осушки промышленных газов и жидкостей и защиты окружающей среды от различных токсичных веществ.

Для использования природного диатомита в качестве адсорбента обычно проводят его модифицирование различными способами с целью улучшения сорбционных характеристик. Разработке адсорбентов на основе различных осадочных пород посвящены работы [1–7]. Целью этих исследований главным образом было увеличение сорбционной емкости, тогда как изменение кислотно-основных свойств образцов либо вообще не исследовалось, либо эти исследования носили поверхностный характер.

Цель данной работы — исследование кислотно-основных

характеристик природного диатомита месторождения Шемахи Азербайджанской Республики и его модифицированных форм, а также выявление возможности их применения для очистки отработанных компрессорных масел. Ранее рентгенографическим и дериватографическим методами [8, 9] было установлено, что содержание активного кремнезема в исследуемом природном диатомите составляет 70–80%, остальное — диатомовые панцири морских организмов, кварц, полевой шпат и т. д., считающиеся сорбционно-неактивными компонентами.

Исходный диатомит модифицировали путем обработки водными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия концентрацией 20% мас. при отношении жидкой и твердой фаз 10:1, температуре 80°C в течение 4 ч. Отмытые от ионов Cl^- и высушенные образцы исследовали физико-химическими методами. Термогравиметрический анализ навески массой 0,7 г проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при скорости нагревания 10 град./мин в диапазоне температур 20–1000°C. Эталонном служил α -оксид алюминия. Наличие и концентрацию

кислотных и основных центров на поверхности образцов диатомита определяли по адсорбции аммиака и фенола по известной методике [10]. Кинематическую вязкость исходного, отработанного и очищенного компрессорного масла определяли с помощью стеклянного вискозиметра типа ВПЖ-4. Удельную поверхность и объем пор образцов определяли по адсорбции бензола в соответствии с методикой [11]. Отбеливающую способность природного и модифицированных диатомитов исследовали методом контактной очистки отработавшего компрессорного масла КМ-40, описанным в работах [12–14]. Очистку масел проводили в интервале температур 20–100°C.

В табл. 1 представлены результаты определения физико-химических характеристик образцов масел до и после очистки. Видно, что отбеливающая способность модифицированных форм диатомита превышает отбеливающую способность исходной природной формы. Кроме того, обработка природного диатомита растворами кислоты и щелочи обеспечивает уменьшение потерь масла с отработавшим диатомитом и улучшение

Таблица 1

Показатели	Компрессорное масло				
	свежее	отработанное	очищенное диатомитом		
			природным	обработанным раствором соляной кислоты	обработанным раствором гидроксида натрия
Вязкость мм ² /с, при температуре, °С					
20	346	367	350	321	340
50	40	70	44	40	42
100	11,4	9,9	18,0	12,0	12,0
Плотность при 20°С, кг/м ³	880	915	885	890	888
Показатель преломления n_D^{20}	1,445	1,485	1,440	1,450	1,445
pH	7,005	5,000	6,885	7,000	7,000

техничко-экономических показателей нефтеперерабатывающих производств.

Для определения природы и концентрации кислотных и основных центров на поверхности исследуемых форм диатомита были получены дериватограммы образцов, содержащих предварительно адсорбированные молекулы фенола и аммиака. На рис. 1, а приведены дериватограммы природного диатомита с предварительно адсорбированным фенолом. Как видно, на кривой DTA наблюдаются эндотермические эффекты при температурах 120; 360 и 420°С и один экзотермический эффект при 460°С, а на кривой DTG — минимумы при температурах 100; 180 и 360°С.

После обработки диатомита раствором кислоты (рис. 1, б) на кривой DTA наблюдаются эндотермические эффекты при температурах 120; 280 и 520°С и экзотермический эффект при 460°С, а на кривой DTG — минимумы при температурах 100; 180; 280 и 520°С.

Эндотермический эффект при температуре 120°С характеризует десорбцию с поверхности диатомита физически адсорбированных молекул фенола [9]. Эндотермические эффекты при 280 и 520°С характеризуют десорбцию молекул фенола с основных центров различной силы. Сравнение дериватограмм природного и

обработанного кислотой диатомита показывает, что активация диатомита раствором кислоты приводит к изменению кривой DTA. Экзотермический эффект при температуре 460°С связан с частичным окислением фенола, адсорбированного на внешней поверхности диатомита.

После обработки диатомита раствором гидроксида натрия (рис. 1, в) на кривой DTA наблюдаются эндотермические эффекты при температурах 120; 240 и 360°С, а на кривой DTG — минимумы при тех же температурах. Минимумы на кривых DTA и DTG соответствуют десорбции молекул фенола с основных центров различной силы.

Для определения кислотных центров на поверхности образцов диатомита в качестве молекулярного зонда использовали аммиак. На рис. 2 представлена дериватограмма природного диатомита с предварительно адсорбированным аммиаком. Как видно, при нагревании образца на кривой DTA наблюдаются эндотермические эффекты при температурах 120 и 460°С, а на кривой DTG — минимумы при 120; 140; 460 и 500°С.

На основании полученных дериватограмм были рассчитаны объемы $W_{пор}$, количества a (мг/г) и a_m (моль/г) десорбированных молекул фенола с активных центров сорбентов при разных температу-

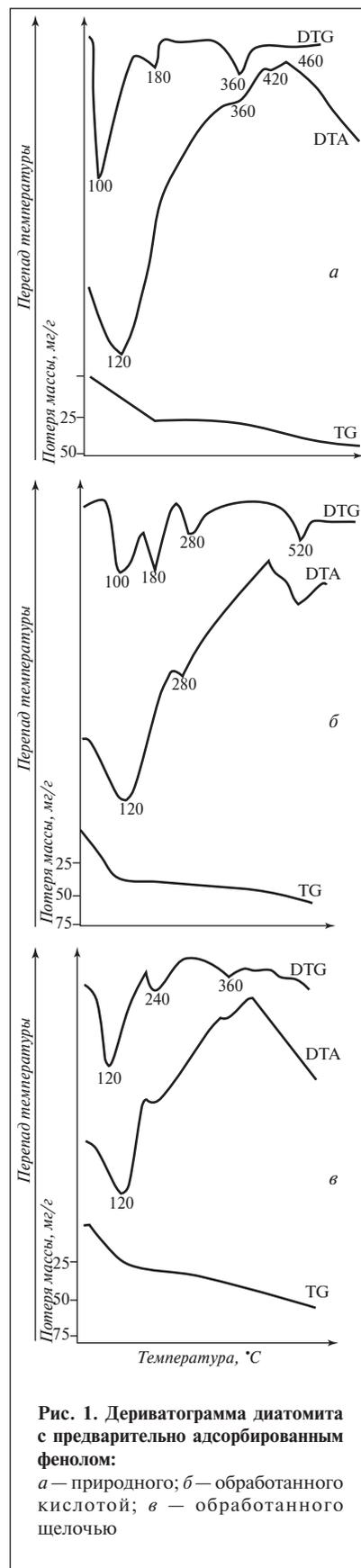


Рис. 1. Дериватограмма диатомита с предварительно адсорбированным фенолом:

а — природного; б — обработанного кислотой; в — обработанного щелочью

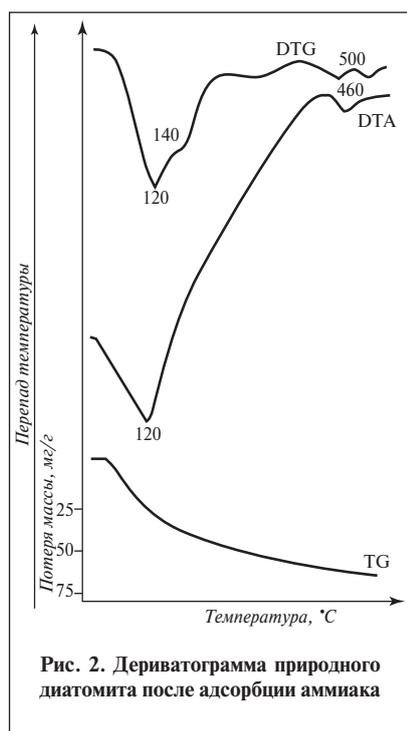


Рис. 2. Дериватограмма природного диатомита после адсорбции аммиака

рах. Адсорбционно-структурные характеристики природного диатомита и его модифицированных форм, полученные при разных температурах, представлены в табл. 2. Полученные данные показывают, что активация природного диатомита растворами

Таблица 2

Диатомит	a , мг/г	a_n , моль/г	W , см ³ /г	a , мг/г	a_n , моль/г	a , мг/г	a_n , моль/г	W , см ³ /г
	20–200°C			200–300°C		300–400°C		
<i>При десорбции фенола</i>								
Природный	28,57	0,304	0,0262	0	0	7,143	0,076	0,007
Обработанный кислотой	32,143	0,3419	0,0295	3,571	0,038	3,572	0,0379	0,0033
Обработанный щелочью	28,571	0,304	0,0262	7,143	0,076	7,143	0,152	0,0065
<i>При десорбции аммиака</i>								
Природный	38	2,2353	0,0469	12	0,7059	8	0,4706	0,0098
Обработанный щелочью	38	2,2353	0,0469	2	0,1176	5	0,2942	0,0062

кислоты и гидроксида натрия существенно повышает адсорбционную способность образца по отношению к молекулам фенола и аммиака.

Дериватографическим методом были определены удельная поверхность S и суммарный объем $W_{\text{сум}}$ пор (по адсорбции бензола) природного и обработанных образцов диатомита. Для природного диатомита $S = 48 \text{ м}^2/\text{г}$, $W_{\text{сум}} = 0,096 \text{ см}^3/\text{г}$. После активации природного диатомита раствором кислоты эти параметры значительно увеличиваются. Следует отметить, что после кислотной активации диатомита

на его поверхности значительно увеличивается концентрация протонодонорных и электроноакцепторных центров, которые активно участвуют в процессе очистки отработанного компрессорного масла от различных примесей.

Полученные результаты показывают, что путем целенаправленного модифицирования природного диатомита могут быть получены эффективные сорбенты для очистки различных продуктов, в частности отработанных масел. Эти сорбенты могут заменить более дорогие синтетические сорбенты.

Treatment of diatomite from the Shemakha deposit with aqueous hydrochloric acid and sodium hydroxide solutions yielded its modified forms studied in the process of regeneration of used (waste) compressor oil KM-40. It is shown that in cleaning capacity the modified forms of diatomite are superior to natural diatomite. It is proved that acid and base centers occurring on the surface of the original and modified forms of diatomite are active in the used compressor oil cleaning process.

Key words: sorbents, sorption, diatomite, compressor oil, cleaning.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зулфугаров З. Г., Кулиев Р. Ш., Зулфугарова Ш. и др. — В кн.: Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. — М.: Наука, 1971. — с. 142–147.
2. Манукян А. Г., Мартиросян Г. Г., Анакчян Э. Х. и др. — Журнал прикладной химии. — 1999. — Т. 72. — № 11. — С. 1795–1800.
3. Бондаренко А. Б., Филоненко Ю. Я., Бельчинская Л. И. и др. — Журнал физической химии. — 2005. — Т. 79. — № 7. — С. 1280–1284.
4. Мартиросян Г. Г., Манукян А. Г., Овсений Э. Б. и др. — Журнал прикладной химии. — 2003. — Т. 76. — № 4. — С. 551–555.
5. Аннагиев М. Х., Алиджанова С. А., Рустамова Дж. Т. и др. — ХТТМ. — 2009. — № 5. — С. 34–36.
6. Аннагиев М. Х., Байрамова С. С., Алиева С. Г. и др. — Химия и химическая технология. — 2010. — Т. 53. — № 4. — С. 37–40.
7. Аннагиев М. Х., Сафаров Р. С., Байрамова С. С. и др. — Журнал общей химии. — 2010. — Т. 80. — № 6. — С. 883–885.
8. Аннагиев М. Х., Бабаева Р. С., Зулфугаров З. Г. — В кн.: Рентгенографический анализ минерального сырья. — М.: Недра, 1982. — С. 17–21.
9. Annaqiyev M. Kh., Aliyeva S. G., Kuliyeв T. N. — Stnd. Surf. Ser. Catal. — 2001. — V. 135. — P. 5170–5186.
10. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973. — С. 59–67.
11. Киселев А. В., Древинг В. П. — В кн.: Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — С. 221.
12. Зайцев Е. Д. Проблемы сбора, очистки, регенерации и повторного использования отработанного масла и пути их решения. — М.: Изд-во «Учеба» МНС, 2002. — С. 369–373.
13. Кинелов Б. Г., Мезенцев А. И. — Энергетика. — 2003. — № 1. — С. 34–35.
14. Альхова Т. В., Альхов Н. Н., Садамедев К. Ю. — Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2004. — Т. 47. — № 9. — С. 63–65.