Адизов Б.З.,
Обидов Ҳ.О.,
Сатторов М.О.,
Салихов О.Ф.,
Бухарский инженерно-технологический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ И БИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, в состав которых одновременно входят углерод, водород, кислород, сера, а часто азот и металлы, называются смолисто-асфальтеновыми веществами. Летучесть их невелика, поэтому при разгонке нефти они концентрируются в основном в остаточных нефтепродуктах. В бензиновый дистиллят они не попадают. Чем выше пределы кипения фракций, тем больше с ними перегоняется смол. Но доля их не превышает 15% от общего количества в нефти. Смолистые вещества термически и химически неустойчивы и сравнительно легко окисляются, конденсируются, а при нагревании расщепляются. Сернистые и азотистые соединения нефти – это осколки, получаемые при разрушении смол. Смолистые вещества нейтральны. Их разделение на индивидуальные компоненты – пока совершенно невыполнимая задача. Поэтому изучение их идет по линии упрощения состава, т.е. концентрирования и выделения более узких фракций, имеющих общие свойства. По химическим признакам из всей массы смол можно выделить только незначительное количество веществ кислого характера, так называемые асфальтогеновые кислоты. В природных асфальтах их содержание доходит до 6-7%. По внешнему виду это вязкие темные смолы. Они растворимы в спирте, бензоле и хлороформе. Плотность их выше единицы. Они реагируют со щелочами, но по многим свойствам отличаются от нафтеновых кислот. В их состав помимо углерода, водорода и кислорода входит сера. Вероятно, наряду с карбоксильными группами в их молекулах имеются и гидроксильные группы. При нагревании до 120˚С они переходят в ангидриды, а затем в смолистые вещества, уже не способные реагировать со щелочами.

В основу классификации нейтральных смолистых веществ положено их отношение к различным растворителям. По этому признаку принято различать следующие группы:

1. Нейтральные смолы, растворимые в легком бензине (петролейном эфире), пентане, гексане.
2. Асфальтены, не растворимые в петролейном эфире, но растворимые в горячем бензоле.
3. Карбены, частично растворимые только в пиридине и сероуглероде (CS_2).
4. Карбоиды – вещества, практически ни в чем не растворимые.

Основная масса всех гетероорганических высокомолекулярных веществ относится к нейтральным смолам. Асфальтенов в нефтях значительно меньше нейтральных смол. Карбенов и карбидов в сырых нефтях почти нет, они характерны для остаточных продуктов термокаталитической переработки нефтяных фракций.Общее содержание смолисто-асфальтеновых веществ в различных нефтях колеблется в широких пределах от 1-2 до 40-45%.

При изучении и количественном определении смолисто-асфальтеновых веществ прежде всего отделяют асфальтены, пользуясь тем, что они выпадают в осадок из раствора в легком бензине. Для выделения нейтральных смол исследуемую пробу смешивают с адсорбентом, чаще всего с силикагелем. Смолы, как вещества более поверхностно-активные, удерживаются на поверхности адсорбента прочнее, чем остальные компоненты, условно называемые маслами. Затем масла в аппарате Сокселта отмываются петролейным эфиром. Для десорбции (экстрагирования) смол с поверхности силикагеля могут быть применены различные растворители: ацетон, четыреххлористый углерод, хлороформ, бензол, спиртобензольная смесь. Различные растворители извлекают смолы, отличающиеся друг от друга по ряду свойств. При определении суммарного количества нейтральных смол в качестве десорбента используется спиртобензольная смесь. Т.к. адсорбция происходит на силикагеле, то нейтральные смолы иногда называют силикагелевыми смолами. Нейтральные смолы хорошо растворяются в легком бензине, в нефтяных маслах, а также в бензоле, эфире и хлороформе. Смолы, выделенные же из гудронов, представляют собой почти твердые, но обладающие значительной пластичностью вещества (с молекулярным весом от 500 до 1200). Относительная плотность от 0,99 до 1,08. содержание гетероатомов (O, S, N) колеблется от 3 до 12%. Смолы обладают сильной красящей способностью. Темная окраска дистиллятов, как и сырой нефти, обусловлена в основном присутствием в них нейтральных смол. Характерная особенность нейтральных смол – их способность уплотняться в асфальтены под воздействием таких факторов, как нагревание, обработка адсорбентами или серной кислотой. Особенно легко этот процесс протекает при нагревании и одновременном продувании воздуха. При нагревании без доступа воздуха до высоких температур нейтральные смолы образуют кокс.

Все исследованные образца смол содержат кислород и серу. Азот имеется во многих смолах, но бывают смолы и без азота. Значительная часть гетероатомов входит в углеродные циклы, а не играет роль мостиков между ними, как ранее предполагалось. Основными структурными элементами молекул нейтральных смол являются конденсированные циклические системы преимущественно с нафталиновым ядром, соединенные короткими углеродными мостиками с циклопарафиновыми и гетероциклическими кольцами. Во всех кольцах могут быть парафиновые, а иногда и циклические заместители. В соответствии с этим строение молекул веществ, входящих в состав нейтральных смол, может быть выражено различными модельными

формулами: так, например для фракции смолы с молекулярным весом 930 эмпирическая формула на основании элементарного анализа оказалась $C_{65}H_{102}SO$. Без учета серы и кислорода это отвечает гомологическому ряду C_nH_{2n-28}. Анализ показал наличие шести колец, из них три ароматических.

Асфальтены– это наиболее высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти. По внешнему виду асфальтены – порошкообразные вещества бурого или черного цвета. Относительная плотность их выше единицы; молярный вес порядка 2000. по элементарному составу асфальтены отличаются от нейтральных смол меньшим содержанием водорода (на 1-2%) и соответственно большим содержанием углерода и гетероатомов. Асфальтены растворяются в бензоле, сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде, в высокомолекулярных ароматических углеводородах и в смолах, но не растворяются в легком бензине, спирте и серном эфире. Асфальтены являются лиофильными коллоидами по отношению к бензолу, смолам и т.п. и лиофобными по отношению к легкому бензину и спирту. Поэтому они хорошо растворяются с набуханием в веществах первой группы и осаждаются из растворов веществами второй группы. Из этого следует, что асфальтены в нефтях находятся в виде коллоидных систем.

При нагревании асфальтены размягчаются, но не плавятся. При температурах выше 300˚С они образуют кокс и газ. Под воздействием серной кислоты при нагревании гудронов с продувкой воздуха или в присутствии серы асфальтены способны уплотняться в еще более высокомолекулярные вещества, обогащенные углеродом и кислородом, - карбены. По своему химическому строению асфальтены – это полициклические, сильно конденсированные, в значительной мере ароматические системы, связанные с пяти- и шестичленнымигетероциклами.

Как нейтральные смолы, так и асфальтены представляют собой очень сложные смеси высокомолекулярных гетероатомных соединений. Они различаются между собой по молекулярному весу, элементарному составу и степени ненасыщенности. В общей формуле (без гетероатомов) C_nH_{2n-x}значение x в нейтральных смолах колеблется в пределах 10-34, а для асфальтенов может достигать 100-120.

Все смолистые вещества и особенно асфальтены, карбены и карбоиды весьма отрицательно влияют на качество смазочных масел. Они ухудшают цвет масла, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность и т.д. Поэтому при очистке масляных дистиллятов одна из главных задач – удаление смолисто-асфальтеновых веществ. Наряду с этим, смолистые вещества обладают рядом ценных технических свойств, и входя в состав нефтяных битумов, придают им качества, позволяющие широко использовать остаточные продукты для разнообразного применения в народном хозяйстве. Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы в строительном деле, производство кровельных изделий.

Адизов Б.З.,
Обидов Ҳ.О.,
Сатторов М.О.,
Салихов О.Ф.,
Бухарский инженерно-технологический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Алифатические сульфиды или тиоэфиры по новой номенклатуре тиоалканы, имеют строение R-S-R'.это жидкие вещества с неприятным запахом. Сульфиды C_2-C_7 имеют невысокие температуры кипения и при перегонке нефти попадают в бензиновый дистиллят. По количественному содержанию алифатические сульфиды занимают главенствующее место среди всех сернистых соединений, попадающих в светлые дистилляты. Их содержание в бензинах, керосинах, дизельном топливе составляет от 50 до 80% от суммы сернистых соединений.

По химическим свойствам сульфиды нейтральные вещества, не реагирующие со щелочами. В серной кислоте сульфиды хорошо растворяются. Характерной особенностью их является способность давать устойчивые комплексные соединения со многими соединениями, такими, как: хлорная ртуть, фтористый водород, фтористый бор, сернистый ангидрид и др.

Сильные окислители окисляют сульфиды до сульфонов (через сульфоксиды)

$$C_2H_5 - S - C_2H_5 \xrightarrow{KMnO_4} (C_2H_5)_2SO \longrightarrow (C_2H_5)_2SO_2$$

При 400˚С и выше сульфиды разлагаются на сероводород и непредельные углеводороды

$$CH_3 - CH_2 - S - CH_3 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow C_2H_4 + C_3H_6 + H_2S$$

В некоторых нефтях в небольших количествах найдены также дисульфиды R-S-S-R. при нагревании они выделяют серу, сероводород и меркаптаны.

Тиофаны или циклические сульфиды (полиметиленсульфиды), найденные в нефтях, представляют собой насыщенные пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы.

Тиофан это жидкость с температурой кипения 121,12˚С, с неприятным запахом. Пентаметиленсульфид кипит при 141,8˚. Циклические сульфиды с металлами не реагируют, термически они более устойчивы, чем

сульфиды с открытой целью. Из различных нефтей выделено около 20 индивидуальных представителей моноциклических сульфидов, в основном метильных и полиметильных производных тиофана.

Тиофен был открыт в 1883 г. в каменноугольной смоле. В дальнейшем присутствие тиофена и его гомологов было показано и в продуктах высокотемпературной переработки нефти. Тиофены термически устойчивы, что и объясняет их наличие в продуктах пиролиза сернистых нефтей.

Тиофен и его гомологи представляют собой жидкости с ароматическим запахом, близкие по физическим и химическим свойствам к бензольным углеводородам. В серной кислоте тиофен хорошо растворяется, на чем основана очистка от него каменноугольного бензола.

Высокомолекулярные сернистые соединения, попадающие при разгонке в керосиновые и масляные фракции, имеют в основном полициклическое строение. Характерно, что сернистые соединения выделяются при хроматографическом разделении вместе с ароматическими фракциями, что свидетельствует о близости их строения. Особенно много сернистых соединений (до 60%) выделяется с фракцией бициклических ароматических углеводородов. Выделение из нефти индивидуальных высокомолекулярных сернистых соединений представляет собой исключительно трудную задачу. Поэтому, так же как и в случае гибридных углеводородов, о строении этих соединений судят по результатам исследования узких фракций разнообразными химическими и физическими методами. Считается, что в составе большинства молекул высших сернистых соединений имеется тиофановое или тиофеновое кольцо, сконденсированное с углеводородными циклами или связанное с ними через углеродный мостик. Таким образом, наиболее вероятными типами высокомолекулярных сернистых соединений являются такие, в которых основными структурными элементами являются: бензтиофен, бензтиофан, тионафтен, дибензтиофен, нафтотиофен, неконденсированные системы и им подобные.

Адизов Б.З.,
Мирзаев С.С.,
Мавлянов Н.С.,
Тешаев Д.З.,
Бухарский инженерно-технологический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ КОКСОВ СМЕСЕЙ УГЛЕЙ

Одним из методов улучшения полноты выгорания угля в выработавших ресурс пылеугольных котлоагрегатах ТЭС Украины и повышения стабильности горения факела, а также уменьшения расхода природного газа как вспомогательного топлива, является сжигание смесей угля разной степени метаморфизма, которые имели бы реакционную способность выше проектного топлива. Ранее были опубликованы результаты исследований сжигания в потоке смесей антрацита с тощим и газовым углём которые показали, что добавление более реакционного угля к менее реакционному улучшает стабильность факела и уменьшает расход газа на «подсветку». Была доказана возможность улучшить выгорание углерода смеси выше, чем рассчитанное значение при условии независимого горения компонентов смеси, что подтверждает существование синергического эффекта в процессах горения смесей угля разной степени метаморфизма [1]. Из-за того, что при экспериментальном сжигании невозможно выделить и проверить отдельные факторы, обуславливающие наличие синергетического эффекта, необходимо провести исследования по изучению каждого фактора. Кроме теплового эффекта в зарубежной литературе были описаны эксперименты по изучению каталитического эффекта влияния золы на горение смеси угля и биомассы в факеле. Задачей текущих исследования является изучение кинетики взаимодействия коксов углей различной степени метаморфизма и их смесей в установке, исключающей влияние теплового эффекта. Кинетические характеристики взаимодействия угольных смесей с кислородом воздуха также необходимы для разработки инженерных методов расчётов горелочных устройств и топок котлоагрегатов. Исследования по изучению кинетики взаимодействия смесей коксов углей различной степени метаморфизма были проведены на лабораторной установке РСК-1Д. В основе установки лежит импульсный безградиентный реактор кипящего слоя атмосферного типа, помещённый в вертикальную трубчатую печь. Исследуемый образец помещается в центральную часть реактора на решетку, под которую подаётся инертный газ или воздух. На протяжении всего времени эксперимента кокс находится в кипящем слое, что обеспечивает условия, близкие к безградиентности процесса реагирования по температуре, давлению и концентрации кислорода в зоне взаимодействия. Продукты сгорания после окисления из установки поступают в газоанализатор, в котором измеряется концентрация CO, CO2 и O2. Расчет удельной скорости выгорания и степени конверсии проводился на основе измерения массовых расходов CO и CO2 по брутто-реакции C + O2 по следующим выражениям:

Rm = (.m / .t) / m,

Rm0 = (.m / .t) / m0,

(.m / .t) = Mc Ggas ([CO] + [CO_2]) / 22.4,

где Rm, Rm0 – удельные (на текущую m и начальную m0 массу углерода) скорости выгорания углерода, кг/(кг.с); .m – убыль массы углерода, кг; .t – время импульса, с; (.m / .t) – общая скорость выгорания углерода в навеске, кг/с; Mc = 12 – молярная масса углерода, кг/кмоль; Ggas – суммарный расход продуктов сгорания на выходе из реактора, нм3/с; [CO], [CO2] – средние за время импульса концентрации CO и CO2, доли (об.).

Степень конверсии углерода в импульсе находится из выражения: xi = Rm0 .t. Экспериментальные данные сводились в таблицу, основными расчётными элементами которой среди прочих были (для i-го импульса (.m/.t)i, .mi = .t (.m/.t)i; mi – текущая масса непрореагировавшего углерода в навеске на начало импульса mi = m0 – (.m1+.m2+…+.mN-1) (N – номер импульса, m1=m0); степень конверсии образца Xi=1 – (mi / m0); удельные скорости выгорания углерода (Rm)i=(.m / .t)i / mi и (Rm0)i = (.m /.t)i/m0. Начальная масса m0 углерода в навеске определялась на основании технического анализа кокса. Полученные данные обрабатывались в виде зависимости скорости реакции от степени конверсии при заданной температуре (Rm = f(X) при T = const) и зависимости скорости реакции от температуры (Rm = f(T)) Исследования по определению особенностей взаимодействия коксов углей разной степени метаморфизма с кислородом воздуха осуществлялись на коксах антрацита, тощего и газового углей. Эксперименты проводились на отдельных образцах и на смесях коксов антрацита с коксами тощего и газового углей в массовом соотношении 1:1. Размер частиц .=0,09-0,2 мм. Коксы готовились в потоке газа-инерта при температуре T = 1123 K в течении 60 мин. Зольность образцов представлена в таблице 1. Все эксперименты по определению зависимостей Rm = f(X) при T = const и Rm = f(T) проводились на одних и тех же образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бесценный И.В., Бондзик Д.Л., Щудло Т.С., Дунаевская Н.И. Исследование синергетических эффектов при факельном сжигании угольных смесей / / Современная наука: идеи, исследования, результаты, технологии. –2011. – №3(8). – С. 119-124

Антонов С.А.,
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»;
Бабинцева М.В.,
Занозина И.И.,
ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»

ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ

Целью данной работы являлось изучение группового углеводородного состава и свойств рафинатов селективной очистки, полученных из дистиллята смеси сернистых нефтей.

Сырьем являлся промышленный средневязкий масляный дистиллят. Селективная очистка N-метилпирролидоном проводилась методом противоточно-периодической экстракции в три ступени [1]. Данная методика позволяет моделировать процесс селективной очистки, протекающий в промышленной экстракционной колонне. Параметры очистки были следующими: температура экстракции первой, второй и третьей ступеней соответствовала температурам верха, середины и низа экстракционной колонны и составляла 50, 45 и 40°С соответственно. Соотношение растворителя к сырью варьировалось в пределах 0,8-1,2:1 (мас.) (далее даны обозначение рафинатов согласно кратности растворитель : сырье, при которых они получены), время экстракции — 20 мин, время отстаивания — 40 мин. В дальнейшем из рафинатного раствора отгонялся растворитель под вакуумом. Отсутствие N-метилпирролидона в рафинатах контролировалось хроматографическим методом.

Физико-химические свойства дистиллята и рафинатов определяли по стандартным методикам [2]. Для изучения химического состава дистиллята и рафинатов проводилось жидкостно-адсорбционное хроматографическое разделение на силикагеле по методике СвНИИНП [3]. Определение содержания серы проводилось с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS. Характеристика дистиллята и рафинатов представлена в табл. 1.

Масляный дистиллят характеризуется низким значением индекса вязкости – 53, не отвечает регламентным требованиям по показателю качества - цвет, имеет значение 8 ед. ЦНТ (при требованиях регламента – не более 2,5 ед. ЦНТ), что указывает на высокое содержание нежелательных компонентов (полициклических ароматических и смолистых веществ).

Из полученных данных следует, что при увеличении кратности растворителя к дистилляту от 0,8 до 1,2:1 (мас.), у рафинатов закономерно снижается плотность, показатель преломления. Содержание серы в рафинатах, по сравнению с дистиллятом, снизилось с 1,718 до 1,200-0,835 % мас.

В результате анализа группового углеводородного состава установлено, в рафинатах по сравнению с дистиллятом увеличивается содержание парафино-нафтеновых углеводородов с 60,5 до 74,1-77,9 % мас. Максимальным содержанием парафино-нафтеновых углеводородов характеризуется рафинат 1,2:1. Во всех рафинатах снизилось суммарное содержание ароматических углеводородов с 35,4 до 24,4-21,0 % мас. Рафинат 0,8:1 характеризуется самым высоким содержанием «легких» ароматических углеводородов - 6,8 % мас. Содержание «легких» ароматических углеводородов снижается при увеличении кратности растворитель : сырье.

Во всех рафинатах содержание «средних» ароматических углеводородов выше, чем в сырье на 2,5-5,4 % мас. При увеличении кратности N-МП : дистиллят резко снижается содержание «тяжелых» ароматических углеводородов с 27,3 до 12,1 - 9,2 % мас. Также, в результате селективной очистки происходит значительное снижение количества смолистых веществ на 65-73 %, что согласуется со снижением цвета на 3-6 ед. ЦНТ.

Таблица 1

Характеристика дистиллята и рафинатов селективной очистки

Наименование показателя	Дистил-лят	Соотношение N-МП : дистиллят (мас.)		
		0,8:1	1:1	1,2:1
Плотность при 20 °С, кг/м^3	896	885	873	870
Индекс вязкости	53	88	93	116
Показатель преломления при 50 °С	1,4919	1,4718	1,4703	1,4665
Содержание серы, % мас.	1,718	1,200	1,070	0,835
Цвет, ед. ЦНТ	8,0	5,0	3,0	2,0
Групповой углеводородный состав, % мас.				
парафино-нафтеновые	60,5	74,1	75,4	77,9
ароматические	35,4	24,4	23,6	21,0
- «легкие» (n_D^{20} =1,4900-1,5100)	5,1	6,8	5,2	3,4
- «средние» (n_D^{20} =1,5100-1,5300)	3,0	5,5	6,4	8,4
- «тяжелые» (n_D^{20} > 1,5300)	27,3	12,1	11,7	9,2
смолистые соединения	4,1	1,5	1,3	1,1

В результате увеличения содержания парафино-нафтеновых углеводородов и снижения содержания «тяжелых» ароматических углеводородов и смолистых веществ в рафинатах по сравнению с дистиллятом увеличивается ИВ с 53 до 88-116.

Проведенные исследования показали, что при увеличении кратности дистиллят : растворитель в рафинатах увеличивается содержание парафино-нафтеновых углеводородов и снижается содержание полициклических ароматических углеводородов и смолистых веществ. В результате изменения химического состава у рафинатов увеличивается ИВ с 53 до 88-116 и снижается содержание серы с 1,718 до 1,200-0,835 % мас.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смидович, Е.В. Практикум по технологии переработки нефти [Текст] / Е.В. Смидович, И.П. Лукашевич, О.Ф. Глаголева и др. М.: Химия, 1978. — 288 с.

2. Богомолов, А.И. Современные методы исследования нефтей [Текст]: справочно-методическое пособие / Под общ. ред. А.И. Богомолова. — Л.: Недра, 1984. — 431 с.

3. Дискина, Д.Е. Хроматографические и термоаналитические исследования масел и рабочих жидкостей [Текст] / Д.Е. Дискина, Т.Н. Шабалина, И.И. Занозина и др. Самара: ОФОРТ, 2011. - 160 с.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект № СП-1876.2013.1

Барабошкин А.И.,
Бутримова Е.В.,
ФГБОУ ВПО Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»

АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ В ХИМИИ, НЕФТЕХИМИИ И ЭКОЛОГИИ

В настоящее время применение ультразвука в различных сферах деятельности человека поистине масштабно. Отдельно стоит отметить широкий спектр применяемости процессов, основанных на использовании ультразвуковых колебаний в химии и нефтехимии – целый раздел, именуемый сонохимией, изучает процессы и механизмы звукохимических реакций, происходящих в объеме звуковых полей, в том числе и ультразвукового диапазона. Ультразвук находит применение для решения многих задач в области охраны окружающей среды (это прежде всего вопросы мониторинга загрязнений природной среды, расхода и перемещения агрессивных жидкостей и химических веществ), а также в решении технологических вопросов, связанных с удалением загрязнителей, очисткой деталей и элементов оборудования[1].

Мощный ультразвук вызывает в жидких средах ряд специфических эффектов: кавитацию, интенсивные микро- и макропотоки, приводящие к быстрому и качественному перемешиванию компонентов среды, образованию стойких эмульсий, экстрагированию растворимых компонентов из находящихся в жидкости частиц, набуханию и разрушению этих частиц. Ультразвук применяется для проведения технологических

процессов и ультразвукового контроля (определение свойств, состава и строения веществ), интенсификации производственных процессов – экстрагирования, эмульгирования, диспергирования, осветления, сушки [2,3].

Во всех процессах, интенсифицируемых под действием ультразвука используются те или иные эффекты, возникающих при активном воздействии интенсивного ультразвукового поля на технологическую среду[1]: генерирование и передача тепла, кавитация, акустические течения, химические, механические, диффузионные, капиллярные эффекты, эффект «вакуума». Особый интерес представляет собой ультразвуковая кавитация[2].

Ультразвуковая кавитация – возникновение в жидкости, облучаемой ультразвуковыми волнами, пульсирующих и захлопывающихся пузырьков, заполненных паром, газом или их смесью. Именно энергия,

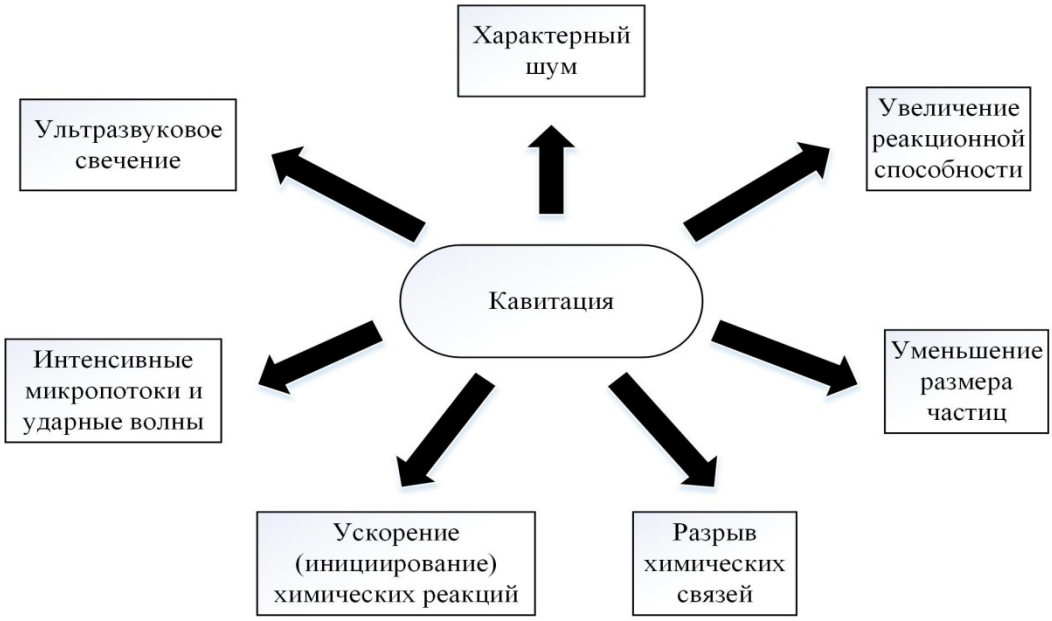


Рис.1. Эффекты, порождаемые ультразвуковой кавитацией

выделяемая при схлопывании этих пузырьков, приводит к столь разрушительному ускорению химических реакций[2]. Кавитация в жидкости может сопровождаться различными явлениями (рис.1).

Особую роль ультразвуковые эффекты играют в органическом синтезе и катализе. Кавитация может привести к началу химической реакции. Особенно это заметно в жидких средах[1,2].

Чаще всего ультразвук применяется при проведении гетерогенных процессов, особенно с участием элементоорганических соединений [2,4]. Ультразвуковые явления способствуют протеканию гомогенных химических реакций[1], для осуществления которых создаются ультразвуковые химические реакторы и камеры[5,6]:

1) окислительно-восстановительные реакции, протекающие в жидкой фазе между растворенными веществами и продуктами расщепления внутри кавитационного пузырька молекул растворителя (воды) и газов;

2) реакции между растворенными газами, водой и веществами с высокой упругостью пара, находящимися внутри кавитационного пузырька;

3) цепные реакции в растворе, инициируемые радикалами, появляющимися в результате расщепления в кавитационной полости какого-либо вещества, помимо воды;

4) звуко-химические реакции с участием макромолекул, способные инициировать полимеризацию.

Ультразвук нашел свое широкое применение и в нефтехимической отрасли. Например, при очистке призабойной зоны пласта[2]. Также в практике нефтедобычи установлено, что при эксплуатации скважинных насосов, трубопроводов и другого технического оборудования на отдельных поверхностях, находящихся в контакте с нефтью, происходит отложение солей, от которых следует избавляться [1].

Воздействие на нефть и ее остатки с помощью химических веществ приводит к существенному возрастанию себестоимости конечного продукта. Технология интенсивного разделения углеводородного сырья (ТИРУС) основана на термомеханическом воздействии на нефть, инициирующем низкотемпературный крекинг в условиях кавитации и ультразвуковых колебаний без использования катализаторов[2].

Хранение газа является одной из важнейших проблем в нефтегазодобывающей промышленности. В настоящее время на нефтепромыслах в колоссальных количествах газ сжигается, чем наносится невосполнимый материальный ущерб экономике и природе. Эту проблему можно также решить с помощью ультразвука[1].

Одной из ключевых задач промышленной экологии является очистка естественных сред от различных видов загрязнений. Существует множество методов очистки сточных вод. К ним относятся процессы коагуляции, флотации, экстракции, сорбции и т.д.. При определенных условиях можно предложить использовать ультразвуковые явления в этих процессах. Стоит отметить устройства для очистки и

обеззараживания сточных вод с использованием ультразвука и озонирования [2], а также очистка сточных вод от тяжелых металлов[7]. В ряде случаев мощный ультразвук применяется для ускорения окислительных процессов в сточных водах, снижения общей обсемененности, для гомогенизации осадка и т.д.[2].

В системе экологического мониторинга или с целью обеспечения ресурсосбережения используется ультразвуковой контроль скорости потока и расхода жидкости и газов, основанный на эффектах поглощения и отражения ультразвуковых колебаний, проявлением эффекта Доплера[1].

Примеры применения ультразвука приведены в таблице 1.

Таблица 1

Применения ультразвука

Области применения		Ультразвуковое воздействие
Химия	Гетерогенные процессы	1) удаляет загрязнения с металлической поверхности, которая в неочищенном виде может ингибировать химические реакции; 2) образование ультратонких эмульсий с очень большой площадью контакта компонентов
	Гомогенные процессы	1) внутри кавитационных микропузырьков находятся пары растворителя,при их схлопываниивозникают огромные температуры и давление, вызывающие фрагментацию растворителя с образованием радикалов; 2) при схлопывании ударная волна и распространение звуковой волны могут влиять на химические реакции за счет разрушения некоторых существующих в растворителе структур (например, водородных связей)
	Химический катализ	1) ультразвук увеличивает площадь поверхности катализатора при реакции; 2) ультразвук увеличивает каталитическую активность за счет специфического действия на природу активных центров; 3) скорости реакции возрастают в несколько раз (по сравнению с этой величиной без ультразвукового воздействия) в зависимости от размера частиц катализатора
Нефтехимия	Воздействие на призабойную зону пласта	1) создаются значительно более высокие сжимающие и растягивающие градиенты давления в масштабе, соизмеримом с размером пор; 2) существует возможность локального и направленного воздействия на определенные зоны пласта как по его радиусу, так и по толщине; 3) происходит совместное воздействие на пласт теплом и высокими знакопеременными градиентами давления; 4) не возникают нарушения цементного камня и разрушения окружающего пласта
	Предотвращение солеотложений и очистка нефти от солей	Воздействие мощного ультразвукового поля в кавитационном режиме существенно уменьшает вероятность образования зародышей твердой фазы, изменяет коэффициенты вязкости и диффузии
	Обработка нефти	Методом кавитационно-акустического воздействия вносят изменения в гидродинамику и дисперсионную стабильность жидких сред, интенсифицируя и замедляя процессы;
	Хранение газа	Насыщение жидкости газом для хранения можно интенсифицировать путем ультразвукового диспергирования газа в жидкость при повышенном гидростатическом давлении

Экология	Мониторинг	В основу положено создание автоциркуляции непрерывных синусоидальных колебаний, в результате чего достигается полная идентичность в измерении скорости ультразвука по противоположным направлениям, что позволяет получить более высокую точность в измерениях скорости потока среды по сравнению с другими методами
	Ресурсосбережение	
	Очистка естественных сред	1) ультразвуковое осаждение, фильтрация под действием ультразвука, ультразвуковая дегазация, ультразвуковое эмульгирование и другие явления интенсификации физико-химических процессов; 2) синергический эффект усиления фактора озонирования кавитационных эффектов акустического воздействия

Применение ультразвука в химическом катализе для инициации и интенсификации химических реакций, ультразвуковое эмульгирование, диспергирование и многие другие ультразвуковые процессы определяют их перспективность технологического использования в химической промышленности и нефтехимии. Актуальные экологические направления мониторинга и ресурсосбережения можно развивать, в том числе с использованием ультразвуковых эффектов. Вопрос об анализе и исследовании применения ультразвуковых колебаний заслуживает серьезного научного подхода, видится весьма перспективным и не может ограничиваться объемом одной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физические основы применения ультразвука в медицине и экологии: учебно-методическое пособие / А. С. Шиляев, С. П. Кундас, А. С. Стукин;под общ. ред.профессора С. П. Кундаса. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2009. – 110 с.
2. Прутенская, Е.А. Использование ультразвука в химии и биотехнологии: учебное пособие / Е.А. Прутенская, Э.М. Сульман, М.Г. Сульман, Е.В. Селиванова. 1-е изд. Тверь: ТГТУ, 2011. 92 с.
3. В.Н. Хмелев, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов, А.Н. Лебедев, С.С.Хмелев, А.Н. Галахов «Разработка пьезоэлектрических ультразвуковых колебательных систем для интенсификации процессов в газовых средах» // Известия ТулГУ. Технические науки. Вып. 1. 2010
4. И.Д. Брус, А.С. Буйновский, Н.С. Тураев «Влияние ультразвуковой обработки на процесс очистки расплава урана от азота и углерода» // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 313. № 3
5. Патент РФ № 2323774. МПК B01J19/10. Ультразвуковой химический реактор / Цыганок С.Н., Хмелев В.Н., Савин И.И., Барсуков Р.В., Лебедев А.Н., Левин С.В.
6. Патент РФ № 2446869. МПК B01F11/02. Камера для ультразвуковой обработки жидкости (варианты) / Цыганок С.Н., Хмелев В.Н., Савин И.И., Барсуков Р.В., Лебедев А.Н., Левин С.В.
7. А.П. Ильин, В.М. Милушкин, О.Б. Назаренко, В.В. Смирнова «Разработка новых методов очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов» // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 3

Баширов Д.М.,
Земский Д.Н.,
Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;
Курлянд С.К.,
ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТОФЕНОНА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА

Стирол является одним из основных мономеров олефинового ряда, который используется для получения синтетических каучуков и пластических масс. Мировое производство стирола составляет около 30 млн. тонн в год [1]. На российском рынке ОАО «Нижнекамскнефтехим» является одним из основных производителей и экспортеров стирола. На объединении освоены и реализованы два способа получения: дегидрирование этилбензола и парофазная дегидратация метилфенилкарбинола (МФК), который является побочным продуктом процесса получения окиси пропилена эпоксидированием пропилена гидроперекисью этилбензола. Доля ОАО «НКНХ» по реализации стирола на внутреннем рынке составляет почти 30% [2]. Кроме ОАО «Нижнекамскнефтехим» действующими производствами данного продукта в России обладают: ОАО «Стирол», г. Пермь, ОАО «Пластик», г. Узловая (входят в состав Сибура), ООО «Ангарская нефтехимическая компания», ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Конкурентоспособность ОАО «НКНХ» на

российском рынке стирола высока благодаря обеспеченности компании собственным сырьем (бензолом и этиленом), а также высокому качеству продукта. На международном рынке конкурентами ОАО «НКНХ» по стиролу являются такие компании, как Shell, BP Chemicals и др. [1, 3]

Современные тенденции развития технологий нефтехимических производств основываются на принципе снижения энергозатрат [4,5]. Так в частности энергозатраты производства стирола дегидратацией метилфенилкарбинола достигают 20%. А на стадии подготовки сырья до 40%.

Разрабатываемые в настоящее время процессы жидкофазной дегидратацией метилфенилкарбинола [6-11] не могут быть реализованы в кратчайшие сроки в связи с глубокой реконструкцией всей технологической установки.

Исходным сырьем в процессе дегидратации метилфенилкарбинола является фракция МФК следующего состава: МФК – 79,2% масс., АЦФ – 14,9 % масс., альдегидов и кетонов 5,9 % масс.

Высокая реакционная способность присутствующих в исходной фракции карбонильных соединений снижает селективность процесса, а также дезактивирует катализатор [12]. В связи с этим уменьшение карбонильных соединений в исходной фракции позволит уменьшить количество побочных продуктов, тем самым снизить энергозатраты на стадии подготовки сырья и увеличить межрегенерационный пробег катализаторва.

Рассмотрев процесс селективного гидрирования ацетофенона, были получены оптимальные условия процесса гидрирования ацетофенона в составе фракции МФК, обеспечивающими наибольший выход метилфенилкарбинола при высокой скорости процесса являются: температура 100°С, давление 30 МПа и объемная скорость подачи сырья 0,6ч$^{-1}$.

С учетом того, что большая часть ацетофенона расходуется на образование продуктов, которые можно отнести к потерям и, кроме того, дезактивирующим катализатор, альтернативой является подавление реакционной способности АЦФ в целом.

Схематично пути снижения реакционной способности АЦФ можно свести к следующим направлениям:

- во-первых, не изменяя рабочего диапазона температур, воздействовать на катализатор с целью понизить долю (силу) каталитических центров, на которых происходит превращение АЦФ;
- во-вторых, снизить рабочий диапазон температур процесса за счет увеличения доли (силы) каталитических центров, на которых происходит целевая реакция дегидратации МФК;
- в-третьих, снижение температуры за счет перевода процесса дегидратации в жидкую фазу;
- в четвертых, снижение температуры за счет увеличения высоты слоя катализатора (увеличения времени пребывания реакционного потока в аппарате).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мировой спрос и предложение стирола // Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. – 2007. – №2.
2. ОАО «Нижнекамскнефтехим». [Электронный ресурс]. – Режим доступа. http://www.nknh.ru.
3. Гойле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок. Справочник. – СПб: Химиздат. – 2000.
4. Патент РФ №2134679 Способ получения изопрена и формальдегида. Дыкман А.С. Опубл. 20.08.1999г.
5. Сафин Д.Х. Новые технологии на основе оксидов этилена и пропилена: автореферат диссертации на соискание степени доктора технических наук: 05.17.04/ КГТУ – Казань, 2005; с.36.
6. Пат. РФ № 2132322 Способ получения стирола жидкофазной дегидратацией метилфенилкарбинола в присутствии кислотного катализатора. Петухов А.А., Васильев И.М., Галимзянов Р.М. и др. Заявл. 01.06.98; опубл. 27.06.99; БИ №18, 1999.
7. Пат. 35600 РФ 7 В 01 D 3/14, С 07 С 15/46 Описание полезной модели/ А.А. Петухов, В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов и др.
8. Заявка 293936/86, Япония, МКИ С 07 С 1/24. Получение виниларомaтических соединений в присутствии твердого кислотного цеолитного катализатора / Kureha Chemical Inc
9. Заявка 59-67231 Япония, МКИ С07С1/24, С07С15/42. Способ дегидратации метилфенилкарбинола / Икэда Иосихиро, Сугавара Харуси-гэ // Мицуи тоацу кагаку к.к. - № 57-176079; Заявл. 08.10.82, опубл. 16.04.84. РЖХИМ., 1985 г.
10. Пат. 4602119 США, МКИ С 07 С 1/24. Ф. Phillips Petroleum Co. - № 604712; Заявл. 27.04.84, опубл. 22.07.86.
11. Пат. РФ № 2141933 Способ получения стирола жидкофазной дегидратацией метилфенилкарбинола. Петухов А.А., Васильев И.М., Галимзянов Р.М. и др. Заявл. 09.06.98; опубл. 07.11.99; БИ №33.

Каралин, Э.А., Ксенофонтов, Д.В., Харлампиди, Х.Э. Интенсификация стадии парофазной дегидратации метилфенилкарбинола в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола // Химическая промышленность сегодня. – 2006. - №10. – с. 28 – 34.

Баширов Д.М.,
Земский Д.Н.,
Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»;
Курлянд С.К.,
ФГУП Научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С.В. Лебедева

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА

На отечественных нефтехимических предприятиях одной из важнейших причин низкой конкурентоспособности на мировом рынке является энергоемкость процессов. Увеличивающиеся тарифы на энергоресурсы и отчисления в экологические фонды предъявляют новые требования к уровню химических технологий. Первостепенной задачей является снижение энергозатрат, увеличение селективности процесса, а также возможность проведения процесса в мягких условиях.

Ароматические спирты, такие как метилфенилкарбинол, α-метилбензиловый спирт, 2-фенилэтанол и др. могут перерабатываться в ценные промежуточные продукты нефтехимического синтеза – олефины, которые используются в производстве крупнотоннажных пластиков, каучуков и ряде других продуктов [1-3].

Основным способом переработки ароматических спиртов является процесс дегидратации с получением соответствующих олефинов.

Стирол является одним из основных крупнотоннажных продуктов нефтехимии. Главными рынками потребления стирола являются производство полистирола, латексов сополимера стирола и бутадиена, ненасыщенных полиэфирных смол, бутадиен-стирольных эластомеров и латексов на их основе [4].

Одним из способов получения стирола является процесс дегидратации метилфенилкарбинола [5]. В промышленности этот процесс проводят в паровой фазе на гетерогенном катализаторе кислотного типа (γ-оксид алюминия) при температуре около 300 °С. Для снижения парциального давления метилфенилкарбинола используется водяной пар в мольном соотношении метилфенилкарбинол : вода – 1 : 10. Конверсия МФК 90 % (масс.). Селективность по сырью 97 % (масс.). [6, 7].

Стадия парофазной дегидратации МФК в процессе совместного производства окиси пропилена и стирола характеризуется большим энергопотреблением, обусловленным высокой температурой процесса и большим расходом водяного пара на пароразбавление. Кроме того, на многих участках технологической схемы этого производства наблюдается образование побочных «тяжелых» продуктов, присутствие которых отрицательно сказывается на качестве целевых продуктов. Утилизация «тяжелых» продуктов связана с многочисленными проблемами. Следует отметить стадию щелочной отмывки и закалки контактного газа, в результате которой образуется большое количество химически загрязненных сточных вод, что негативно сказывается на общей экологической обстановке. Наибольшее загрязнение окружающей среды происходит в процессе регенерации катализатора процесса получения стирола.

По расчетам энергетических затрат реакторного блока процесса парофазной дегидратации метилфенилкарбинола общая тепловая нагрузка составляет 64930 кВт.

Одним из вариантов решения вышеуказанных проблем является переход на новую технологию производства стирола дегидратацией МФК в жидкой фазе при более низких температурах с использованием высокоселективных и активных катализаторов [8-10].

Процесс жидкофазной дегидратации протекает при более низких температурах (160-180 °С) и меньшем использовании водяного пара, а потребление топливного газа полностью исключается. Более мягкие условия позволяют повысить селективность до 96-97% и уменьшить компонентный состав углеводородного конденсата, что предполагает исключение из технологической установки узла нейтрализации и пароперегревания [11-15].

По расчет энергозатрат жидкофазного процесса дегидратации МФК общая тепловая нагрузка процесса составляет 33600,6 кВт.

Полученные результаты расчетов позволяют сделать вывод о большей экономичности процесса жидкофазной дегидратации МФК в виду более низких температурах процесса и отсутствия необходимости пароразбавления исходной фракции МФК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 533827 DDR, C 07 C 15/10. Парофазная дегидратация МФК в стирол/ Laage.
2. А.с. 775100 СССР, МКИ С 07 С 15/10. Способ получения стирола па-рофазной дегидратацией / Серебряков Б.Р., Смирнова Н.А.
3. Пат. 3442963 США, МКИ С О7 С 15/10, Дегидратация α-метилбензилового спирта в стирол.
4. Гойле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок. Справочник. – СПб: Химиздат. – 2000.
5. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. /2-е изд. перераб. - М.: Химия, 1984. - 376 с., ил.

6. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224с.: ил.

7. А.с. 775100 СССР, МКИ С 07 С 15/10. Способ получения стирола па-рофазной дегидратацией / Серебряков Б.Р., Смирнова Н.А.

8. Пат. РФ № 2132322 Способ получения стирола жидкофазной дегидратацией метилфенилкарбинола в присутствии кислотного катализатора. Петухов А.А., Васильев И.М., Галимзянов Р.М. и др. Заявл. 01.06.98; опубл. 27.06.99; БИ №18, 1999.

9. Пат. РФ № 20000104167 Способ получения стирола дегидратацией метилфенилкарбинолсодержащего сырья в присутствии кислотного катализатора. Петухов А.А., Серебряков Б.Р., Комаров В.А., 21.02.00.

10. Заявка 293936/86, Япония, МКИ С 07 С 1/24. Получение виниларомaтических соединении в присутствии твердого кислотного цеолитного катализатора / Kureha Chemical Inc

11. Пат. РФ № 2141933 Способ получения стирола жидкофазной дегидратацией метилфенилкарбинола. Петухов А.А., Васильев И.М., Галимзянов Р.М. и др. Заявл. 09.06.98; опубл. 07.11.99; БИ №33.

12. Заявка 59-67231 Япония, МКИ С07С1/24, С07С15/42. Способ дегидратации метилфенилкарбинола / Икэда Иосихиро, Сугавара Харуси-гэ // Мицуи тоацу кагаку к.к. - № 57-176079; Заявл. 08.10.82, опубл. 16.04.84. РЖХИМ., 1985 г.

13. Заявка 55-19247 Япония, МКИ С07С1/24, С07С15/16. Получение очень чистого стирола / Икэда Син, Дэгутн Такаси, Усунага Маса-хиро, Тоо Ясухико // Сумито кагаку когё к. к. - № 53-92880; Заявл. 28.07.78, опубл. 9.02.80; РЖ Хим. 1980г.

14. Пат. 2120934 Способ получения стирола/ А.А. Петухов, В.А. Комаров, Г.З. Сахапов и др. // БИ 1998/30-2.

15. Пат. 2177467 Способ получения стирола/ А.А. Петухов, Б.Р. Серебряков, В.А. Комаров// БИ 2001/36 КС.

Бородина С.В.,
Земский Д.Н.,
Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»;
Курлянд С.К.,
ФГУП Научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С.В. Лебедева

МОДИФИКАТОРЫ КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ СНИЖАЮЩИХ ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ

Нефтедобыча в арктических широтах и дальнем севере, интенсивно растет и развивается. В связи с этим возникает потребность в резино-технических изделиях применяемых в нефтедобывающих установках, выдерживающие низкие температуры. Низкие температуры в условиях работы и постоянное воздействие агрессивной среды, такой как масло и нефть, приводят к разрушению вследствие хрупкого растрескивания резиновых уплотнений и прокладок, что выводит из строя нефтедобывающие установки.

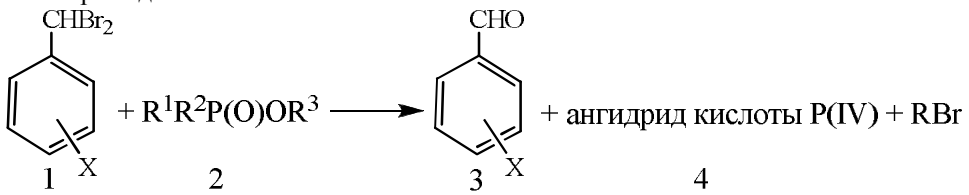
Для решения подобных проблем был разработан, на лабораторной установке состоящей из стеклянного реактора, с рубашкой для теплоносителя, снабженного мешалкой, модификатор каучуков на основе полиоксипропилированых ароматических аминов и малеинового ангидрида. При синтезе модификатора подбиралась оптимальная температура и время пребывания в реакторе, соотношение веществ было взято эвимолярное. Состав данного модификатора был изучен и анализирован хроматографическими методами, ИК и ЯМР – спектроскопией. Данный модификатор благодаря своим высоким реакционным способностям и разветвленной структуре придает каучукам необходимую морозостойкость и устойчивость к воздействию углеводородного сырья.

Газизов М.Б.,
Иванова С.Ю.,
Багаува Л.Р.,
Каримова А.А.,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ ДИБРОММЕТИЛБЕНЗОЛОВ С ЭФИРАМИ КИСЛОТ P(IV)

Описан синтез бензальдегида (бензолкарбальдегида) взаимодействием дибромметилбензола с эфиром диизопропилфосфиновой кислоты [1]. Реакция является перспективной для синтеза разнообразных функциональнозамещенных бензальдегидов, в том числе диальдегидов.

Нами изучались реакции дибромметилбензолов, содержащих ацетоксигруппу в *м*- и *п*-положениях (1 а-б) или вторую дибромметильную группу (1в) с эфирами диэтилфосфиновой (2а), метилфосфоновой (2б) и фосфорной кислот (2в). Происходило образование соответствующего альдегида (3а-г), ангидрида кислоты P(IV) (4а-в) и алкилбромида.



1, X = 3 – OCOMe (а), 4 – OCOMe (б), 4 – $CHBr_2$ (в);
3, X = 3 – OCOMe (а), 4 – OCOMe (б), $CHBr_2$ (в), CHO (г), OH (д);
2, $R^1 = R^2 = Et$ (а), $R^1 = Me$, $R^2 = OR^3$ (б), $R^1 = R^2 = OR^3$ (в)
$Et_2P(O)OP(O)Et_2$, $[MeP(O)O]_3$, $[P(O)O_2]_n$
4а 4б 4в

Взаимодействие веществ (1) и (2) проводили нагреванием их смеси в запаянной ампуле. Ход реакции контролировали методом динамической ЯМР^{1}H-спектроскопии. Нагрев проводили до исчезновения резонансного сигнала протона дибромметильной группы.

Ранее при попытке трансформации дибромметильной группы в альдегидную в соединении (1а) под действием воды происходило расщепление сложноэфирной группы и образование 3-гидроксибензолкарбальдегида (3д) [2]. Разработанный нами метод позволяет сохранить сложноэфирную группу, и нами были получены 3- и 4-ацетоксибензолкарбальдегиды.

В случае тетрабромида (1в), в зависимости от соотношения реагентов, были получены или терефталевый альдегид (3г), или смесь последнего с 4-дибромметилбензолкарбальдегидом (3в).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №13-03-97098-р Поволжье-а/2013 и Минобрнауки РФ (задание № 2014/56 в рамках базовой части госзадания).

ЛИТЕРАТУРА

1. Реакции органических *гем*-дигалогенидов с эфирами кислот P(IV) / М.Б. Газизов, Т.Н. Качалова, Р.Ф. Каримова и др. // ЖОХ. - 1997. - Т.97, №12. - С.2005-2056.
2. Elied, E.L. Photobromination Studies. Part II. A convenient Synthesis of 4-Hydroxybenzaldehyde / E.L. Elied, K.W. Nelson // J. Chem. Soc. – 1955. – P. 1628-1629.

Гилажов Е.Г.,
Сериков Т.П.,
Атырауский институт нефти и газа;
Букейханов Н.Р.,
Чмырь И.М.,
ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН»

НОВЫЙ СПОСОБ УТИЛИЗАЦИЯ ЗАМАЗУЧЕННЫХ ПОЧВ

Возрастающий объем добычи нефти и газа во многих регионах мира сопряжен с образованием значительных площадей замазученных почв (ЗП). Нефтедобывающие предприятия для выполнения требований природоохранного законодательства ограничиваются использованием в основном экономически затратным способом захоронения верхних слоев ЗП на полигонах [1].

Нами исследованы вяжущие свойства ЗП месторождения нефти фирмы НГДУ "Прорванефть" с целью определения возможности их применения для строительства грунтовых дорог.Установлено, что ЗП скважин №60-63 данногоместорождения содержат вяжущие углеводородные компоненты (ВУК) в пределах от 6,4 до 24,3 масс.%. На основе этих ЗП нами разработаны рецептуры составов для строительства грунтовых дорог, соответствующие требованиям нормативов СН-25-74 и СНиП 3.06.03-85. Результаты экспериментов, приведенные в табл.1, показывают, что физико-механические свойства грунтов, укрепленных нашими составами, не только сопоставимы с показателями известного состава, применяемого в дорожном строительствена месторождениях Казахстана, но в то же время в 2 раза повышают показатель водоустойчивости.

Для создания рецептур, обеспеченных достаточными запасами сырья, нами использованы пробы ЗП нижнего, среднего и верхнего слоев шламонакопителя фирмы НГДУ "Прорванефть", содержащих соответственно 18,6, 17,66 и 18,0% ВУК от общего веса пробы ЗП.

Для подбора состава рецептур №1-4 использованы следующие материалы:

- супесчано-суглинистый грунт Атырауского региона с числом пластичности 5-9.
- цемент М-400 (портландцемент Усть-Каменогорский с активностью 412 кг/см,).
- щебень фракции 5-20 мм с маркой по дробимости М1200(Мугод- жарский, Актюбинская область, карьер Коктас).

Результаты испытаний, приведенные в табл.2 и 3, показали, что грунты, укрепленные составами №1 и 2, соответствуют нормативам СН 25-74, и могут быть использованы для устройства нижних слоев оснований и покрытий на грунтовых дорогах IV - V технической категории.

Составы № 3 и 4 не только удовлетворяют, но даже превосходят требования к грунтам, укрепленным органическими вяжущими совместно с цементом по Н 25-74, и применимы для устройства верхних слоев оснований и покрытий грунтовых дорог III - V технической категории.

Способ укрепления грунтовых дорог путем применения замазученных почв защищен нами предпатентами Республики Казахстан и рекомендован для использования дорожно–строительным организациям[2,3]. Совместно с дорожно-строительной организацией ТОО «Realway & construction» нами разработано одиннадцать технологических схем устройства однослойного дорожного основания толщиной 16 см из супесчанно-суглинистого грунта Атырауской области укрепленной грунтовой дороги длиной 1 км и шириной полосы 8 м.

Новый способ утилизации замазученных почв имеет следующие преимущества:

а) квалифицированное использование замазученных почв на нефтепромыслах для строительства внутрипромысловых грунтовых дорог III -V технической категории соответствующей с прочностью 1- II класса по СН -25-74.

Таблица 1

Характеристика физико-механических свойств грунтов, укрепленных замазученными почвами

Состав укрепленного грунта	Содержание вяжущихуглеводородных компонентов в грунте,%	Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов при 20°С, МПа	Набухание, об. %	Водонасыщение об. %
Известный	10	0,37	2,8	7,7
Предлагаемые				
1	6,4	0,41	1,05	2,75
2	7,6	0,42	1,0	2,85
3	6,1	0,39	1,05	2,75
4	6,3	0,4	1,05	2,65
5	6,8	0,5	0,93	2,6
6	10,3	0,5	0,8	2,5
7	7,2	0,45	1,0	2,6

Таблица 2

Результаты испытания физико-механических свойств грунтов, укрепленных составами № 1 и № 2

А - Норма СН 25-74 для грунтов, укрепленных жидкими битумами, каменноугольными дегтями с добавкой активных и поверхностно активных веществ или без добавки

(Дата испытания 13.03.2004)

Физико-механические свойства	Показатели физико-механических свойств			
	А	Грунты, укрепленные замазученными почвами шламохранилища НГДУ "Прорванефть		
	Верхние слои основа-ний или покры-тий	слой шламохранилища		
		верхний	средний	нижний
		состав		
		№1/№2	№1/№2	№1/№2
Предел прочности при сжатии неводонасыщенных образцов при 20° С, кгс/см^2, не менее	12	12,2./14,1	10,4/11,1	12,90/14,9
То же при 50^{0}С, кгс/см, не менее	7	7,1/8,2	6,1/6,4	7,5/8,6
Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов при 20°С, кгс/см^2, не менее	6	8,1/9,4	6,9/7,4	8,6/9,9
Набухание, % объема, не более	5	1,30/1,1	2,01/1,7	1,35/1,1
Капиллярное водонасыщение, % объема, не более	5	3,0/3,2	3,0/3,4	3,1/3,2
Коэффициент морозостойкости, не менее	0,6	0,6/0,676	0,65/0,67	0,70/0,73

Таблица 3

Результаты испытания физико-механических свойств грунтов, укрепленных составами № 3 и 4

А - Норма СН 25-74 для грунтов, укрепленных жидкими битумами, каменноугольными дегтями с добавкой активных и поверхностно активных веществ или без добавки

Дата испыта-ния	Физико-механические свойства	Показатели физико-механических свойств				
		А		Грунты, укрепленные замазученными почвами шламохранилища НГДУ «Прорванефть»		
		Классы прочности		слой шламохранилища		
				верхний	средний	нижний
				состав		
		I	II	№3/№4	№3/№4	№3/№4
13.03. 2004 (28 суток)	Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов при 20° С, кгс/см^2, не менее	40-25	25-15	49,3/65,2	55,4/59,0	62,3/103,0
	Предел прочности при сжатии при 50 С, кгс/см^2, не менее	20	12	18,4/19,7	14,0/18,7	12,3/23,1
	Предел прочности при растяжение на изгибе водонасы-щенных образцов при 20° С, кгс/см^2, не менее	10	6	27,4/36,2	30,8/32,8	34,6/57,2
12.04.04	Коэффициент морозостойкости, не менее	0,85	0,8	0,85/0,86	0,85/0,85	0,86/0,87
	Водонасыщение, % объема, не более	3	5	не более 3		

б) использование доступного вяжущего углеводородного компонента повышает экономическую эффективность деятельности нефтегазодо-бывающих предприятий по обеспечению экологической безопасности региона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудайкулова К.А., Земцева М.Б. Полигоны захоронения отходов бурения – самыйдоступный метод их ликвидации//Промышленность Казахстана.-2003, №3 (18).- с.60-63.
2. Предпатент №14330 РК. Состав для укрепления грунтовых дорог // Гилажов Е.Г. , Диаров М.Д., Нурбауов А.Т. и др. Опубликовано 05.05.2004г., Бюлл. №5.
3. Предпатент № 16960 РК. Состав укрепления грунтовых дорог (варианты). // Сериков Т.П., Гилажов Е.Г., Диаров М.Д. и др. Опубликовано 15.02.2006г., Бюлл. №2

Ергожин Е.Е.,
Чалов Т.К.,
Ковригина Т.В.,
Акционерное общество «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»;
Алькенова Г.Т.,
ТОО «Мембранные технологии» Республика Казахстан, г. Алматы

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Синтетические ионообменные полимеры находят широкое применение в решении проблем охраны окружающей среды, комплексной переработки сырья, водоподготовки, гидрометаллургии, очистки промышленных сточных вод, электрохимической, пищевой и фармацевтической промышленности, медицины и космической техники, создания безотходных экологически чистых технологических схем.

Очистка воды от фенола и его производных представляет собой серьезную экологическую задачу. Существующие методы очистки от органических загрязнителей включают биологические, физические, физико-химические, химические и адсорбционные методы. Последние чаще применяются на стадиях доочистки и наиболее эффективны при использовании материалов с высокой адсорбционной активностью. Кроме того, адсорбция достаточно простой технологический процесс и, в отличие от химических и биологических методов, может быть реализована при довольно высоких скоростях потока очищаемых сред [1].

С 70-х гг. проводилось изучение возможности очистки промышленных сточных вод с использованием мембранных методов – обратного осмоса и ультрафильтрации. Были получены значения селективности по цветности и окисляемости более 90 % при проницаемости 16-26 л/(м^3·ч) для различных типов сточных вод. В большинстве случаев очищенная вода могла быть использована вновь для нужд производства.

Традиционные методы извлечения фенолов из воды – эвапорация, экстракция, адсорбция, как правило, энергоемки и не обладают высокой эффективностью. Поэтому представляется целесообразным использование диффузионного переноса через мембрану для выделения фенола из промышленных стоков. Этот метод позволяет не только очищать воду, но и утилизировать извлекаемый фенол.

Нами разработан и изготовлен стенд для проведения экспериментальных исследований очистки конденсата от фенола и аммонийного азота (рис. 1) [2-4].

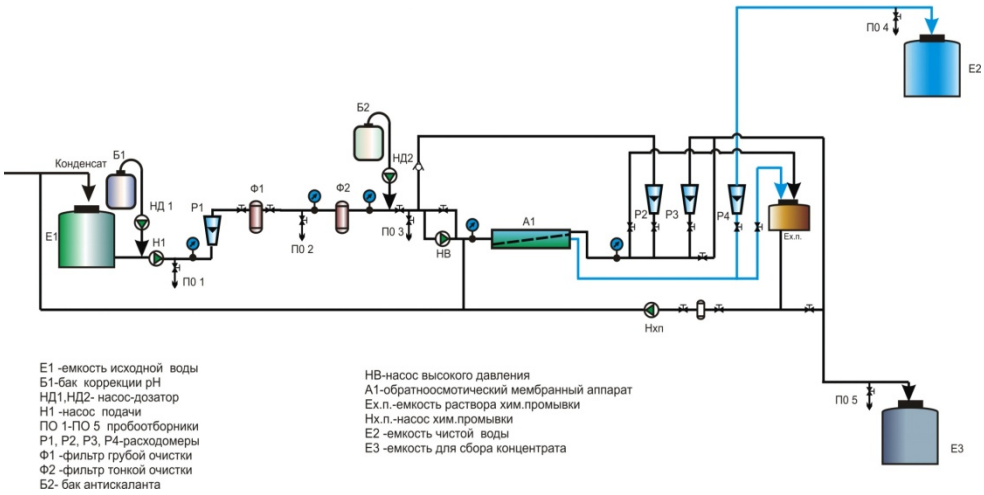


Рис.1. Схема экспериментального стенда для исследования процесса очистки конденсата от фенола и аммонийного азота

Технология очистки от фенолов обратным осмосом следующая: конденсат поступает в исходную емкость, из которой насосом подается на фильтр предварительной грубой очистки с рейтингом фильтрации 50-80 мкм, затем на фильтр тонкой очистки (5 мкм), далее на обратноосмотическую установку, состоящую из одного мембранного модуля. Очищенный конденсат поступает в емкость чистой воды, а концентрат в емкость для сбора концентрата. Перед фильтрами и после фильтров установлены манометры, после каждого этапа очистки – пробоотборник. Расход пермеата, концентрата контролируется по расходомерам.

Состав оборудования испытательного стенда в соответствии со спецификацией следующий:

- обратноосмотическая установка,
- емкости для исходного раствора, очищенного раствора и концентрата (рассола),
- система дозирования щелочного раствора для коррекции pH,
- фильтр предварительной очистки с порогом отсева 55 мкм,
- ультрафиолетовая установка.

Обратноосмотическая установка состоит из двух мембранных элементов, каждый помещен в корпус высокого давления, насоса высокого давления, фильтра тонкой очистки (5 мкм) и системы дозирования антискаланта (рис. 2). Установка собрана таким образом, чтобы можно было работать на одном из элементов. Перед фильтрами и после фильтров установлены манометры, после каждого этапа очистки – пробоотборник. Расход пермеата и концентрата контролируется по расходомерам.

Рис. 2. Общий вид пилотной обратноосмотической установки

Технологический раствор подается насосом из емкости исходного раствора на предварительную очистку на дисковые фильтры грубой очистки с порогом отсева 55 мкм, затем на мешочные фильтры тонкой очистки с порогом отсева 5 мкм, затем раствор поступает через насос высокого давления в обратноосмотическую установку. Пермеат собирается в емкости очищенного раствора, а концентрат – в емкости рассола.

Нами на модельном растворе с концентрацией фенола 65 мг/л изучена селективность мембраны ESPA1 в диапазоне pH 5,0-10,0. Селективность мембраны с переходом pH в щелочную область увеличивается от 62% до 81%. Увеличение селективности (задерживающей способности) мембраны связано с образованием фенолятов натрия в щелочной среде.

Исследования проведены на технологическом конденсате ТОО «Павлодарский нефтехимический завод». Состав исходного раствора конденсата следующий: фенол – 110 мг/л, аммонийный азот – 1208 мг/л, железо общее - 0,53 мг/л, pH - 6,8 [5,6].

Для очистки сточных вод непосредственно от фенола метод обратного осмоса широко не применяется, так как обратноосмотические элементы имеют низкую селективность по фенолам, но при переводе их в форму фенолятов, селективность обратноосмотических мембран значительно повышается.

Степень обратноосмотического обессоливания раствора конденсата на элементе ESPA1 по фенолу составила 64%, по аммонийному азоту 88%. Концентрация фенола в пермеате составила 30-36 мг/л.

Для повышения эффективности процесса очистки технологического раствора предварительно провели окисление железа и частичное окисление фенола. Окисление проводили озоном в щелочной среде при pH 9,5-11,5. После обратноосмотического обессоливания с использованием более производительной мембраны ESPA3, очищенный раствор подвергали обработке ультрафиолетовым излучением. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики очищенного раствора после каждой стации обработки

Параметр	Исходный раствор	После озонирования в щелочной среде (O_3)	После обратноосмотиче-ского обессоли-вания (RO)	После ультрафиоле-тового облу-чения (UV)
Концентрация фенола, мг/л	95	55	14,2	14,2
Концентрация аммонийного азота (NH_4), мг/л	1080	786	75,8	75,8
pH	6,8	10,2	11,9	11,9
TDS, ppm	1800	2130	90,4	87,6

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в щелочной среде фенолы, аммиак и ароматические углеводороды вступают в реакцию окисления и частично нейтрализуются. Ультрафиолетовое облучение не оказывает влияния, в то время как в литературных источниках показано снижение концентрации фенолов на 20-30% после ультрафиолетового облучения.

Для более глубокой очистки от фенолов и аммонийного азота применили высокоселективную мембрану CPA. Использование высокоселективной мембраны CPA позволило получить следующие результаты (табл. 5):

Таблица. 5. Характеристики очищенного раствора после каждой стации обработки

Параметр	Исходный раствор	После озонирова-ния в щелочной среде (O_3)	После обратно-осмотического обессоливания (RO)	После ультрафиоле-тового облучения (UV)
Фенол, мг/л	92	58	8,9	9,0
Аммонийный азот), мг/л	1050	875	55,8	55,8
pH	7,1	11,2	11,8	11,8
TDS, ppm	1750	2220	77,5	77,6

Давление на входе в обратноосмотическую установку и на выходе составило 16,6 и 15,1 бар соответственно. Температура раствора 20,5^{o}C, производительность по пермеату 350 л/ч.

Таким образом, в ходе проведенных исследований изготовлен испытательный стенд и обратноосмотическая пилотная установка. На модельном растворе изучена селективность мембран и

установлено что она повышается с переходом pH в щелочную область. Проведенные исследования на технологическом конденсате ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» показали, что предварительное окисление конденсата озоном в щелочной среде позволяет увеличить степень очистки по фенолу до 85% и до 93% по аммонийному азоту [7-9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов И.О., Ануфриева С.И., Исаев В.И. Установка доочистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов // Экология, и промышленность России. - 2002. - №2. - С. 17-20.
2. Патент РК № 135. На полезную модель. Контейнерная модульная установка для получения питьевой воды / Цхай А.А., Погорелов В.И., Шубин Д.А., Козлов А.А.; опубл. 02.06.03.
3. Ташлыков Е.И., Заболоцкий В.И., Горбунов М.В., Цхай А.А., Каминский Ю.Н., Шубин Д.А. Гибридная бароэлектромембранная установка для получения сверхчистой воды // Российская конференция-школа с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». - Краснодар, 2006. - С. 146-148.
4. Цхай А.А., Каминский Ю.Н., Козлов А.А. Новая безреагентная технология получения сверхчистой воды // Журн. КИПиА в Казахстане. - 2006. - № 4(14). - С. 75.
5. Чалов Т.К. Полупроницаемые мембраны для баромембранных процессов. Сообщение I // Хим. журн. Казахстана. - 2008. - №.3.
6. Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V. Ion-exchange membranes on the basis of nitrogen- and oxygen containing compounds and some polyamines // Межд. конф. «PERMEA 2009». - Прага. - 2009. - С. 29.
7. Ergozhin E.E., Tskhai A.A., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Alkenova G.T. Sorption and electromembran methods of treatment process condensate of petrochemical production from phenol and ammonia nitrogen // V Межд. семинар «Новые материалы и технологии для промышленности, охраны окружающей среды и здоровья человека. - Иссык-Куль, Кыргызстан. - 2013. - С. 150-153.
8. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В. Сорбционные и мембранные технологии для решения экологических проблем нефтедобывающей отрасли // Межд. научно-практ. конф. «Инновационное развитие нефтегазового комплекса Казахстана». - Актау. - 2013. - Ч. 2. - С. 462-470.
9. Ковригина Т.В., Прятко Е.Ю., Алькенова Г.Т., Чалов Т.К. Мембранные технологии очистки технологических конденсатов нефтехимических производств // VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014». - М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. - С. 572.

Ержанова Д.С.,
Нурахметова Ж.А.,
Селенова Б.С.,
Кудайбергенов С.Е.,
Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Наночастицы (НЧ) серебра широко изучаются в таких сферах науки, как катализ, керамические изделия, электроника, оптика и смазочные материалы, благодаря их особым физическим, химическим и механическим свойствам [1]. К примеру, физические свойства НЧ серебра отличаются от свойств того же серебра (уменьшение размеров частицы приводит к уменьшению ее температуры плавления). В отличие от большинства обычных НЧ, получаемые во время синтеза, серебряные суператомы почти совершенно одинаковы. Это не только упрощает их очистку, но и делает их поведение более предсказуемым.

Серебряные катализаторы нашли широкое индустриальное применение, включая производство формальдегида, эпоксидирование этилена, глубокое окисление углеводородов. Из-за развитой поверхности, обеспечивающей доступность реакционных центров, НЧ серебра проявляют способность генерировать активные формы кислорода [2]. Их использование сочетает в себе высокую селективность и возможность рециклизации. В статье [3] была доказана каталитическая активность НЧ серебра.

Есть много доступных методов для получения различных видов НЧ серебра [4-6]. Химическое восстановление в жидкой фазе – один из самых изучаемых методов для получения НЧ серебра, который обычно включает использование стабилизирующего агента для контроля размера, формы, устойчивости и растворимости наносеребра [7].

Целями настоящей работы являются синтез наночастиц серебра методом восстановления и исследование каталитической активности полученных наноструктур при изменении основных параметров реакции.

Методика эксперимента

Типовая методика [8] синтеза в водной среде заключалась в следующем:

Свежеприготовленный раствор борогидрида натрия охлаждали, затем при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор нитрата серебра, до появления характерной окраски в зависимости от

молекулярной массы стабилизирующего агента. Соотношение восстановителя и нитрата серебра составляла 2:1. Обобщенное уравнение реакции выглядит следующим образом:

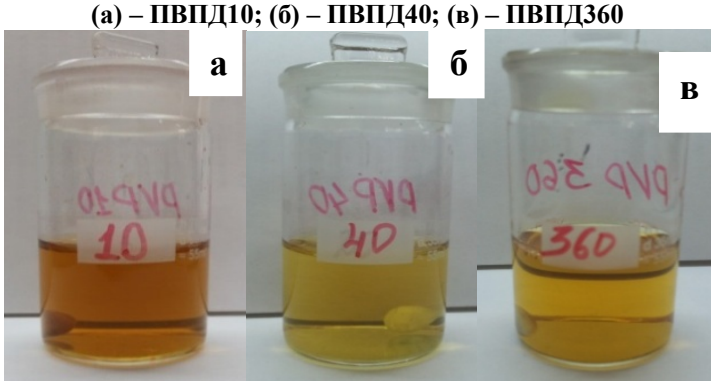
$$2AgNO_3 + 2NaBH_4 + 6H_2O \rightarrow 2Ag + 7H_2\uparrow + 2NaNO_3 + 2H_3BO_3$$

В качестве стабилизирующего агента НЧ серебра использовался водный раствор поли(-N-винил-2-пирролидона) (ПВПД) без дополнительной очистки.

Результаты и обсуждение

Согласно [9,10], появление окраски коллоидного раствора НЧ серебра во время синтеза обусловлено особенностями поверхностного плазмонного резонанса в НЧ: длина волны резонансного поглощения энергии оптического излучения поверхностными плазмонами увеличивается с ростом линейных размеров НЧ (Рис. 1). Таким образом, изменение цвета растворов свидетельствует об изменении размеров морфологических образований в нем [11]. Известно, что цвет НЧ металла обусловлен суммарным эффектом абсорбции и рассеивания видимого света [12-14].

Рис. 1. Окраска коллоидных растворов НЧ серебра:
(а) – ПВПД10; (б) – ПВПД40; (в) – ПВПД360



Спектры поглощения НЧ серебра при комнатной температуре снимали на спектрофотометре (Specord 210 plus BU, Германия), с использованием 1 см кварцевой кюветы. Типичный спектр поглощения водного раствора НЧ серебра показан на рисунке-2(а). Максимальная полоса поглощения наносеребра в растворе с ПВПД10, 360 равна 415 нм, тогда как с ПВПД40 наблюдались узкие полосы при 410 нм, что возможно связано с увеличением количества образующихся НЧ.

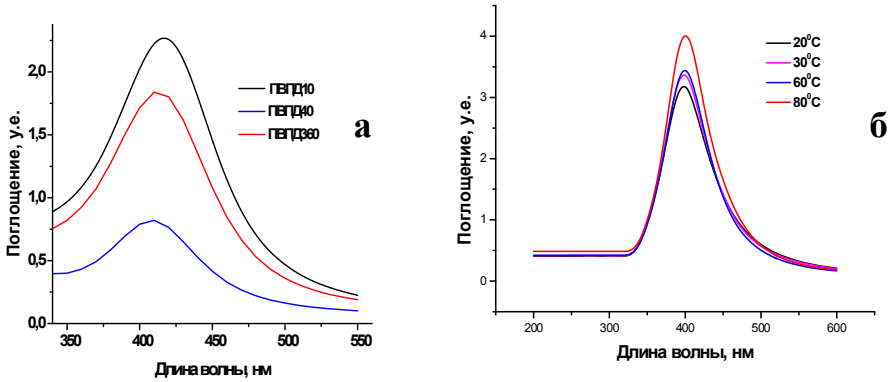


Рис. 2. Максимумы полос поглощения НЧ серебра: (а) – со стабилизатором ПВПД с различными молекулярными массами; (б) – при разных температурах

Устойчивость коллоидного раствора НЧ серебра при различных температурах, была проверена следующим образом: растворы нагревались до 30^0, 60^0 и 80^0С, со скоростью нагревания 5^0С/мин. После достижения заданных точек, температура растворов поддерживалась в течение 30 минут. С ростом температуры, цвет образцов менялся от белдно-желтого до темно-желтого оттенка. Каждый образец предварительно охлаждался до комнатной температуры, и был исследован на спектрофотометре (Рис. 2(б)). Повышение температуры способствует повышению степени восстановления и росту числа НЧ серебра в растворе. Следовательно, можно предположить, что скорость восстановления ионов Ag^+строго зависит от температуры, несмотря на то, реакция может проходить и при комнатной температуре.

Размеры НЧ серебра определяли методом динамического лазерного светорассеяния (ДЛС) на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS90 (UK). При уменьшении молекулярной массы используемого для стабилизации ПВПД в ряду 360, 40, 10 привело к увеличению размера синтезированных НЧ, и составили 6,5; 11,7 и 43,82 нм соответственно. Такая зависимость, очевидно проявляется благодаря уменьшению в этом ряду стабилизирующей способности ПВПД.

Каталитическая активность синтезированных НЧ серебра было протестировано на реакцию разложения пероксида водорода (H_2O_2-30%) при различной температуре, массе катализатора и объеме пероксида водорода (Рис. 3).

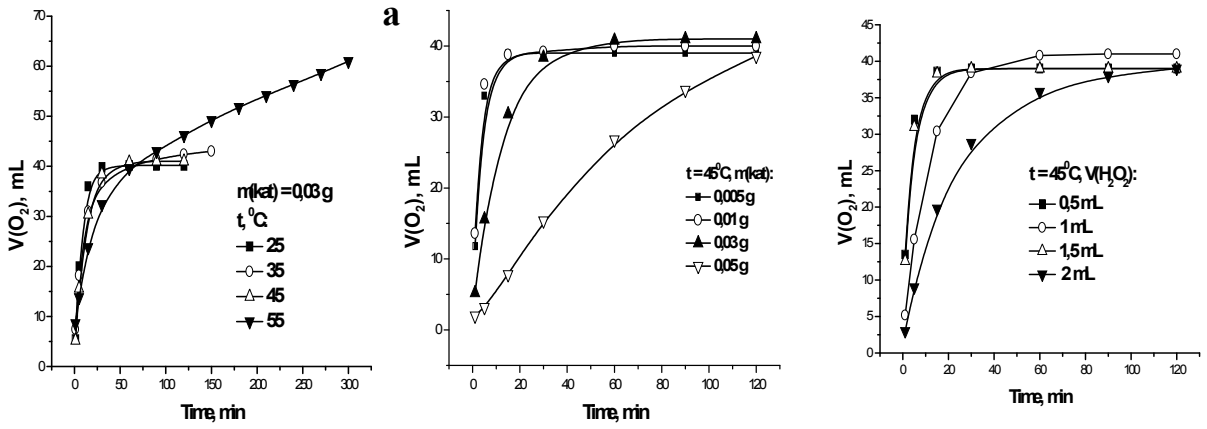


Рис. 3. Каталитическая активность катализаторов на основе НЧ серебра при различных условиях: (а) – температура; (б) – масса катализатора; (в) – объем субстрата

Как показано на рисунке-3-(а), в первом случае исследовалось влияние температуры на производительность катализатора Ag/ПВПД, нанесенного на неорганическую матрицу ZnO, в интервале 25^0-55^0С. При температурах 35^0 и 45^0С реакция разложения перекиси водорода проходит аналогичным образом – в течении 1,5-2 часов и с выделением примерно одинакового объема кислорода (до 42 мл). При температуре 25^0 и 55^0С реакция протекает сравнительно медленно, и требует не менее 5 часов до окончания. Необходимо отметить, что при 55^0С выделяется до 70 мл кислорода.

Массу катализатора варьировали следующим образом: 0,005 - 0,05 г. Судя по проведенным опытам, активность катализатора Ag/ПВПД/ZnO высока даже при 0,005-0,01 г и разложение H_2O_2 протекает быстрее. В то время как увеличение массы катализатора до 0,05 г отрицательно влияет на производительность реакции (Рисунок-3-(б)).

Следующим изученным условием процесса является объем пероксида водорода – 0,5 - 2 мл. Как и в случае с увеличением массы катализатора, увеличение объема H_2O_2 практически нецелесообразно. И, наоборот, выяснилось, что уменьшение объема субстрата, наиболее выгодно для реакции разложения (Рисунок-3-(в)).

Вывод

«Влажным» - химическим способом синтезированы НЧ серебра, стабилизированные ПВПД с различной молекулярной массой (M_w=10 000, 40 000, 360 000).

Методом УФ-видимой спектроскопии определены максимумы полос поглощения НЧ серебра, которые изменяются в следующем порядке: $\lambda_{макс}$ = 415 нм (ПВПД 10), $\lambda_{макс}$ = 410 нм (ПВПД 40), $\lambda_{макс}$ = 415 нм (ПВПД 360). Показано, что размеры НЧ серебра, полученных «влажным» способом составляют 6-45 нм.

Исследовано влияние температуры и массы катализатора на разложение пероксида водорода в присутствии НЧ серебра. Показано, что наиболее оптимальными условиями проведения реакции являются температура 45^0С, при массе катализатора 0,03 г и объеме пероксида водорода 1 мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.Nawa, R.Baba, S.Nakabayashi, C.Dushkin 2003, *Nano Lett*

2. Limbach L.K., Wick P., Manser P., Grass R.N., Bruinink A., Stark W.J. Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative Stress. // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. N 11. P. 4158-4163

3. Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on SilicaSpheres Jiang et al., 2004

4. S.Singh, P.Patel, S.Jaiswal, A.A.Prabhune, C.V.Ramana and B.L.V.Prasad 2009 *New J.Chem.*646-652

5. R.C.Jin, Y.C.Cao, E.C.Hao, G.S.Metraux, G.C.Schatz, C.A.Mirkin 2003 *Nature* 487.

6. C.J. Huang, F.-S. Shieu 2005 *Colloid and Polymer Sci.* 192-202

7. I.A. Wani, A. Ganguly, J. Ahmed, T. Ahmad, 2011 *Mater. Lett.*, 520–522.

8. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства НЧ серебра: достижения и перспективы / Хим. Фак-тМГУ, 2008

9. B o n s a k J . Chemical synthesis of silver nanoparticles for light trapping applications in silicon solar cells. Oslo, 2010. P. 29

10. Tao A., Sinsermsuksakul P., Yang P. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures // Angew. Chem. Int. Ed., 2006. – V.45. – P.4597-4601

11 K r u t y a k o v Y . A . , K u d r i n s k i y A . A . , O l e n i n A . Y . , L i s i c h k i n G. V. // Russian Chemical Reviews. 2008.Vol. 77. №3. P. 233

12. Chen S, Carrol D.L, Nano Lett, (2002) 1003.

13. Sun Y, Gates B, Mayers B, Xia Y, Nano Lett, 2 (2002)

14. Pastoriza-Santos I, Liz-Marzan L.M, Nano Lett, 2 (2002) 903

Истрафилова Е.А.,
Гильмуллин Р.Р.,
ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЫРЬЕ НА АКТИВНОСТЬ АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Одним из наиболее распространенных процессов получения изобутилена является дегидрирование изобутана в кипящем слое AI-Cr-катализатора [1,2]. Технико-экономические показатели этого процесса напрямую зависят от качества исходной изобутансодержащей фракции. В составе последней всегда присутствуют компоненты, имеющие близкие с ней физико-химические свойства и/или создающие с ней азеотропные смеси. Поэтому важной технологической задачей является выявление источников усиливающих снижение эксплуатационных характеристик используемого катализатора и изыскание способов их устранения. С этой целью изучена роль отдельных углеводородов C_4, входящих в состав изобутансодержащих фракций, в процессе коксообразования, а также оценен концентрационный предел ингибирования активности катализатора водой и гетероатомными соединениями, содержащими кислород и серу.

Показано, что по склонности к коксообразованию вклад каждого углеводорода C_4 в реакцию уплотнения убывает в следующем порядке:

$$C_4H_6 > n\text{-}C_4H_8 > i\text{-}C_4H_8 > n\text{-}C_4H_{10} > i\text{-}C_4H_{10}$$

Установлено, что влияние кислородсодержащих соединений, в частности метанола, на каталитические характеристики катализатора проявляются при содержании первого более 0,5 % масс. Линейное повышение концентрации спирта в сырье на 0,5 % масс. приводит к обратимому снижению образования изобутилена на 0,2-0,4 % масс.

Обнаружено, что повышение или понижение влажности сырья соответственно ниже или выше уровня растворимости воды в изобутане обратимо снижает активность катализатора.

Установлено, что содержание серы в сырье до 0,015 % масс. не оказывает дезактивирующего влияния на катализатор. При ее концентрации в сырье до 0,03 % масс., отравление катализатора обратимо и активность постепенно восстанавливается при удалении последнего из состава сырья. Необратимая дезактивация катализатора достигается при содержании серы более 0,03 %.

На основе результатов исследования, в качестве рационального варианта повышения стабильности и производительности установки, предложено проведение предварительной гидроочистки изобутансодержащей фракции, что позволит удалить наиболее коксообразующие примеси и каталитические яды: углеводороды непредельного строения, кислород- и серосодержащие компоненты.

ЛИТЕАТУРА

1. Пахомов, Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования / Пахомов Н.А. // Промышленный катализ в лекциях. - 2006. - Вып. 6. - С. 53-98.
2. Тюряев, И.Я. Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования/И.Я. Тюряев–Киев:Наукова Думка, 1973.– 272с.

Истрафилова Е.А.,
Гильмуллин Р.Р.,
ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск;
Ламберов А.А.,

Казанский федеральный университет, Казань

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ

Проведено исследование элементного, фазового составов и пористой структуры свежих и отработанных образцов катализаторов дегидрирования метилбутенов в изопрен отечественного и зарубежного производства. Методом атомно-адсорбционной спектроскопии установлено, что независимо от состава и условий приготовления катализаторов, в процессе эксплуатации происходит изменение их элементного состава. Наиболее подвержены этому верхние слои катализатора, особенно по содержанию калия. Причем для импортного аналога, в отличие от отечественного катализатора, наблюдается также снижение активного компонента - церия на 17 % масс. На средних и нижних слоях изменения элементного состава незначительны.

Методом сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым рентгеноспектральным анализом установлено, что тенденции изменения компонентного состава в объеме гранул исследуемых образцов имеет существенные отличия. В свежих образцах как импортного, так и отечественного производства в центре зерен катализаторов преимущественно сосредоточены такие элементы как Fe и Ca, а на поверхности - Mg. При этом в зарубежном аналоге церий располагается в основном на поверхности, а у отечественного - в центре. Содержание калия по диаметру гранулы катализаторов распределено равномерно. В процессе эксплуатации наблюдается концентрирование калия и кальция в центре гранул. Распределение остальных элементов по объему гранул отработанных катализаторов неравномерное.

Результатами рентгенофазового анализа установлено, что в исходных катализаторах присутствуют фазы гематита (d = 2.7; 3.68 Å), церианита (d = 3.12 Å) и полиферрита калия (d = 11.9 Å). При этом содержание последнего в образце отечественного производства незначительное, что указывает на низкотемпературный режим прокалки в процессе его синтеза. В процессе эксплуатации происходит изменение фазового состава катализаторов, сопровождающийся разрушением полиферрита калия и восстановлением гематита в магнетит (d = 2.53; 2.96; 4.84 Å) [1-3]

Методом селективного химического анализа установлено, что для отработанных образцов характерно снижение содержания моноферрита калия, причем для образцов с верхнего катализаторного слоя - до полного их отсутствия.

Известно, что величина удельной поверхности является одним из показателей эксплуатационных характеристик катализаторов, поскольку скорость процесса в пористом катализаторе определяется соотношением скоростей реакции и массопереноса. [4] Удельная поверхность (Sуд) исследуемых свежих образцов, определенная по методу БЭТ, показала, что Sуд исходного образца отечественного катализатора примерно в 1,5 раза больше импортного аналога.

Отработанные образцы имеют более низкое значение удельной поверхности по сравнению с исходными образцами. В процессе эксплуатации для импортного катализатора она уменьшается с 1,79 до 0,67 $м^2/г$, а для отечественного аналога - с 2,56 до 0,65 $м^2/г$. Наибольшее изменение пористой структуры претерпевают образцы, отобранные с нижнего катализаторного слоя, что обусловлено снижением количества пор диаметром менее 10 нм. Вероятнее всего связано это с блокировкой пор коксовыми отложениями.

Кривые распределения удельной поверхности по диаметрам пор исходных катализаторов являются полимодальными с максимумами при 3,17; 4,75; 7,80; 10,68; 12,79 нм (для импортного образца) и 2,90; 4,97; 6,23; 7,45; 8,53; 16,02 нм (для отечественного образца). В процессе эксплуатации максимум распределения пор смещается в область более мелких пор диаметром примерно 2,9 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворецкий Н.В. и др. Фазовый состав промотированных железооксидных катализаторов в условиях реакции дегидрирования. Изв. Высш. Учеб. Заведений. // Химия и химическая технология. 1990. Т. 33. № 8. с. 3-9.

2. Плясова Л.М., Андрушкевич М.М., Котельников Г.Р. Изучение фазового состава железохромкалиевого катализатора дегидрирования олефинов. // Кинетика и катализ. 1976. Т.17. № 3. с. 750-756

3. Молчанов В.В., Плясова Л.М., Андрушкевич М.Л. Генезис фазового состава катализаторов дегидрирования на основе ферритов щелочных металлов. Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. с. 1508-1511.

Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. - М.: Наука, 1986. - 304 с.

Казьмин А.И,
Федюнин П.А.,
Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г.Воронеж)

СВЧ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРЕГУЛЯРНОСТИ

По данным периодической печати известно, что развитые страны ежегодно теряют порядка 8-10% своего национального дохода из-за низкого качества выпускаемой продукции. Вследствии этого растёт число крупных аварий и катастроф, которые приводят к огромным материальным потерям, иногда невосполнимым. Всё это требует особого подхода к контролю качества выпускаемой продукции, а к современным системам контроля и диагностики предъявляют высокие требования к их многофункциональности, точности и оперативности. Применение комбинированных измерительных систем, работа которых основана на принципах различной физической природы, позволяет получить наиболее полную и точную информацию о техническом состоянии объекта контроля и спрогнозировать его дальнейшее поведение. Одним из направлений развития средств неразрушающего контроля и технической диагностики является совершенствование методов и средств неразрушающего контроля, их интеллектуализация [1].

Современный уровень развития техники предъявляет высокие требования к качеству нефтепродуктов, от которого зависит не только производительность техники, но и её долговечность. И это не определяется сугубо гражданской сферой. Например, для эффективного решения поставленной задачи современный боевой авиационный комплекс должен обладать высокой надежностью и безопасностью работы, а это возможно в том случае, если каждая его составляющая будет работать надежно и безотказно. Жесткие требования предъявляются к качеству авиационных жидкостей, в том числе авиационного топлива на наличие посторонних примесей, например влаги и механических мелкодисперсных примесей различной физической природы, процентное содержание серы, вязкости и удельной проводимости топлива. Особое внимание при этом должно уделяться безопасности контроля, а сам контроль должен быть оперативным и высокоточным.

Первичные измерительные преобразователи (ПИП) на диэлектрическом волноводе поверхностных волн, являются конструктивно наиболее простыми и наиболее безопасными среди всех СВЧ устройств определения электро- и теплофизических параметров жидких сред. Они обеспечивают полностью бесконтактные измерения, в них отсутствует электропроводность, характеризуются малой теплопроводностью и возможностью многочастотного сканирования и т.д.

Проектирование разработанного комплекса методов и устройств поверхностных волн для измерения совокупности электро- и теплофизических параметров [2] требует знания границ регулярности волноводных структур поверхностных волн и информативного конструктивного изменения (вариации) регулярности. Рассмотрен общий подход к измерительным волноводам поверхностных волн с точки зрения их регулярности.

Плоскостной волновод, представляющий собой магнитодиэлектрический слой на металле, для которого должно выполняться условие регулярности диэлектрической и магнитной проницаемостей (действительных частей) ε', μ' и толщины магнитодиэлектрического слоя b по осям Z и X, причем b>>длины волны, распространяющейся в магнитодиэлектрическом слое. Условие регулярности в данном случае выполняется при наличии «малых» неоднородностей слоя, когда дифракцией волн по оси Y можно пренебречь. В противном случае, когда дифракцией пренебречь нельзя, коэффициент ослабления поля α в вертикальной плоскости не постоянен, т.е. существует его зависимость от Y в точке измерения $\alpha=f(y)$.

Диэлектрический волновод с точки зрения регулярности должен обладать неизменным поперечным сечением, т.е. радиусом a, и постоянством электромагнитных свойств (ε и μ) в продольном направлении. В этом случае отсутствует «прямая» вытекающая волна. При непостоянстве электромагнитных свойств и радиуса волновода, т.е. при наличии малых неоднородностей, а также непрямолинейности диэлектрического волновода, когда радиус изгиба соизмерим с длиной волны, наблюдается наличие «вытекающей» волны.

С данной точки зрения, ПИП на диэлектрическом волноводе поверхностных волн (ВВПВ) являются конструктивно наиболее простыми среди всех СВЧ устройств определения ε жидких сред и наиболее безопасными при работе со спецжидкостями типа взрывчатых и горючих смесей. В них полностью отсутствуют любые гальванические контакты с жидкостью, т.е. устройства возбуждения полей и приема информации взаимодействуют с жидкостью только через поле, через стенки трубопровода.

Комбинированные системы.

Металлический – диэлектрический волновод – соосное расположение круглого металлического волновода и диэлектрического волновода. При $a<<b$, где a и b – радиусы диэлектрического и металлического волноводов, происходит замедление поля поверхностной волны за счёт смешанной диэлектрической проницаемости внутри системы; по формулам эквивалентных параметров [2] можно рассчитать прохождение волны по линии передачи (определяется набег фазы).

При $a>>b$ система представляет собой замедляющую структуру в виде диэлектрического волновода с внутренним металлическим экраном. Коэффициент ослабления поля волны рассматриваемой системы как нерегулярной определяется таким же способом, как в случае диэлектрического волновода.

Интересен случай, когда соотношение радиусов a и b такое, что поле над диэлектрическим волноводом как над замедляющей системой не успеет ослабнуть в вертикальной плоскости до металлического волновода. В этом случае у металлического волновода как дисперсной структуры фазовая скорость зависит от длины волны $\upsilon_ф=\Phi(\lambda)$, а у диэлектрического волновода как дисперсной структуры коэффициент замедления $\nu_з$ также зависит от длины волны. Тогда при определенной длине волны фазовая скорость двойной структуры, равная скорости света, есть мера ε'.

Сильфон – диэлектрический круглый волновод. В этом случае сильфон для волн типа E_{mn} как металлический волновод является нерегулярной системой, для волн типа H_{mn} – регулярной (эквивалент сильфона – металлический волновод с радиусом *a*).

Соосное расположение сильфона и диэлектрического волновода. При $a<<b$, где a и b – радиусы диэлектрического волновода и сильфона. Сильфон является электромагнитным экраном переменной зоны взаимодействия. Так же, как и в случае, рассмотренном выше, измеряют фазовый сдвиг.

Если соотношение радиусов такое, что поле над диэлектрическим волноводом, как над ЗС, не успеет ослабнуть в вертикальной плоскости до металлического экрана, то в этом случае фазовая скорость двойной структуры есть мера ε'.

Металлический провод – диэлектрический волновод. В таком сочетании имеем дело с однопроводной линией передачи с диэлектрическим покрытием. Регулярная линия передачи в данном случае должна обладать неизменным поперечным сечением, т.е. радиусами металлического провода и диэлектрического покрытия, а также постоянством электромагнитных свойств (ε и μ) в продольном направлении. Изменение (непостоянство) коэффициента ослабления поля поверхностной волны есть мера неоднородности.

Диэлектрический стержень – металлическая спираль - соосное расположение диэлектрического круглого волновода радиусом a и металлической спирали радиусом b и шагом $\Delta<<\lambda$. В данном случае, с нашей точки зрения, интересны следующие варианты.

При $a<<b$ и заземлении металлической спирали спираль выполняет роль электромагнитного экрана диэлектрического волновода. Этот случай аналогичен комбинации «металлический-диэлектрический волновод – регулярная система» с точностью до неоднородности.

Питая металлическую спиральную замедляющую систему ($a<<b$) током I_o, создавая поле H_o продольного намагничивания диэлектрического волновода, рассматриваются все аналоги комбинации металлического волновода с исследуемой жидкостью на предмет наличия ферромагнитных примесей. Контроль нерегулярностей базируется на эффектах продольного подмагничивания, основной волной в диэлектрическом волноводе является гибридная волна HE_{11} – аналог волны H_{11} с линейной поляризацией в круглом металлическом волноводе.

Одновременно возбуждая электромагнитную волну, например, с помощью рупора, в спиральной замедляющей системе и диэлектрическом волноводе имеет место сложная замедляющая система: недисперсная ЗС в виде спирали и ЗС на базе диэлектрического волновода как дисперсная система.

Диэлектрический волновод радиусом а, изогнутый в виде спирали с радиусом $R\approx\lambda>>a$. В этом случае спиральная ЗС в виде диэлектрического волновода излучает быструю волну. В силу осевой симметрии спиральной ЗС излучение ЭМВ осуществляется вдоль оси ЗС (диэлектрическая спиральная система). Коэффициент ослабления поля поверхностной медленной волны над спиральной ЗС обладает большей чувствительностью к изменению ε', μ'.

Таким образом:

- имеет место общее уравнение распространения поверхностной волны – уравнение Максвелла в дисперсной структуре, решение которого вне зависимости от вида ЗС (волновода поверхностных волн) выявляет поверхностный характер волны, т.е. все волны являются неоднородными с фазовой постоянной как вектором и нормальным ему вектором ослабления поля α;
- ЗС на основе волновода поверхностных волн является дисперсионной системой;
- во всех случаях наблюдается зависимость α и $\nu_з$ от информативных параметров нерегулярностей;
- наличие многомодовых режимов и принцип латентности и нелатентности мод;
- практическая возможность реализации одномодового режима нелатентных мод;
- принцип частотного управления сменой мод;
- для всех вариантов единый принцип измерения коэффициента замедления поверхностной медленной волны.

В качестве примера показательны способ и устройство определения концентрации ферромагнитных частиц и продолговатых доменов в жидкости в диапазоне СВЧ, а также способ определения концентрации ФМЧ в жидкости и магнитной восприимчивости [3], [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Клюев, В.В. Неразрушающий контроль и диагностика: Справочник / В.В. Клюев, Ф.В. Соснин, В.Н. Филинов и др./ Под ред. чл. корр. РАН, проф. В.В. Клюева. – М.: Машиностроение, 1995. – 408 с.; илл.
2. Федюнин, П.А. Волноводно-антенные неразрушающие методы определения магнитодиэлектрических свойств жидких и твердых материалов: Дис. докт. техн. наук. - Тамбов: ТГТУ, 2007, 503 с.
3. Патент РФ № 2170418, МКл [6] G01N22/00, 27/02 Способ определения концентрации ФМЧ в жидкости и магнитной восприимчивости в диапазоне СВЧ/ П.А. Федюнин, Д.А. Дмитриев, М.А. Суслин (РФ). – № 99108324/006585; Заявл. 21.09.99; Опубл. 10.07.01; Бюл. № 21.
4. Патент РФ № 2182327, МКл[6] G01N15/06 СВЧ способ определения концентрации ФМЧ/ П.А.Федюнин, Д.А. Дмитриев, М.А. Суслин, Н.В. Макаров (РФ). – № 99123478/09; Заявл. 09.11.99; Опубл. 10.05.02; Бюл. № 13.

Казьмин А.И.,
Федюнин П.А.,
Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина» (г. Воронеж)

УСТРОЙСТВО АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ КРИТИЧНОГО ВОЛНОВОДА

Одной из важнейших составляющих в структуре обеспечения безопасности полетов является качество авиационных жидкостей, в том числе авиационного топлива. Наличие в авиационном топливе взвешенной или растворённой влаги, а также твердых примесей различного химического состава может привести к отказу топливной системы. В результате в полете у воздушного судна (ВС) могут забиться топливные фильтры из-за замерзания в них влаги и скопления посторонних примесей твердой фазы.

На рис. 1. представлен анализ статистики авиационных катастроф самолетов оперативно-тактической авиации по материалам зарубежной печати с выделением их причин, причины авиационных катастроф из-за отказов агрегатов авиационных двигателей рассматриваемых самолетов. Из приведенных диаграмм видно, что немалый процент катастроф определяет отказ двигателей в целом и неполадки в масляной и топливной системах [1].

Рис. 1. Анализ статистики авиационных катастроф самолетов

Как правило, наиболее жесткий контроль качества авиационного топлива осуществляется на этапе его разработки и производства. Контроль же качества на этапе применения практически не проводят, так как производитель должен гарантировать заданное качество нефтепродукта. Однако опыт свидетельствует, что качество авиационного топлива, поступающего к потребителю, часто отличается от стандартного в основном из-за нарушения условий транспортировки и хранения.

Таким образом, задача разработки новых методов и приборов оценки качества авиационных жидкостей и авиационного топлива, заправляемых в воздушные суда, выступает одним из важнейших условий для эффективной деятельности воздушного транспорта Российской Федерации, обеспечения необходимого уровня безопасности полетов воздушных судов, безопасности жизни и здоровья граждан.

Перспективными методами экспресс-контроля качества жидких нефтепродуктов являются *микроволновые волноводно-антенные методы*, суть которых заключается в том, что мера измеряемой величины есть результат оценки топологической деформации пространственно-временной структуры микроволнового излучения, взаимодействующего с объектом контроля [2,3].

На рис. 2 показана схема СВЧ устройства определения электрофизических параметров авиационного топлива на основе критичного волновода [3]. Схема включает волноводную линию передачи, состоящую из 3-х секций круглого волновода различного диаметра 12,15,18, соединённых между собой плавными волноводными переходами 13,17, причём, крайние секции линии передачи имеют одинаковый диаметр d_1, а средняя – меньшего диаметра d_2, диэлектрический сосуд 16 с исследуемым топливом с неизвестными диэлектрической $\dot{\varepsilon}$ и магнитной $\dot{\mu}$ проницаемостями, устройства ввода 7 и вывода 14 топлива; управляемый микропроцессорным устройством 1 перестраиваемый генератор СВЧ 11, устройство возбуждения электромагнитной волны - вибратор В1; устройство подмагничивания - соленоид 8, питаемый от управляемого источника тока (УИТ) 3; приёмный вибратор В2, расположенный в 1-й секции круглого волновода перед измерительной ячейкой и двух ортогонально расположенных вибраторов В3, В4 в 3-й секции после измерительной ячейки и В5 – прямоугольной секции 20. Нагрузкой волноводной линии передачи является поглощающий ферритовый конус 21, обеспечивающий режим бегущих волн.

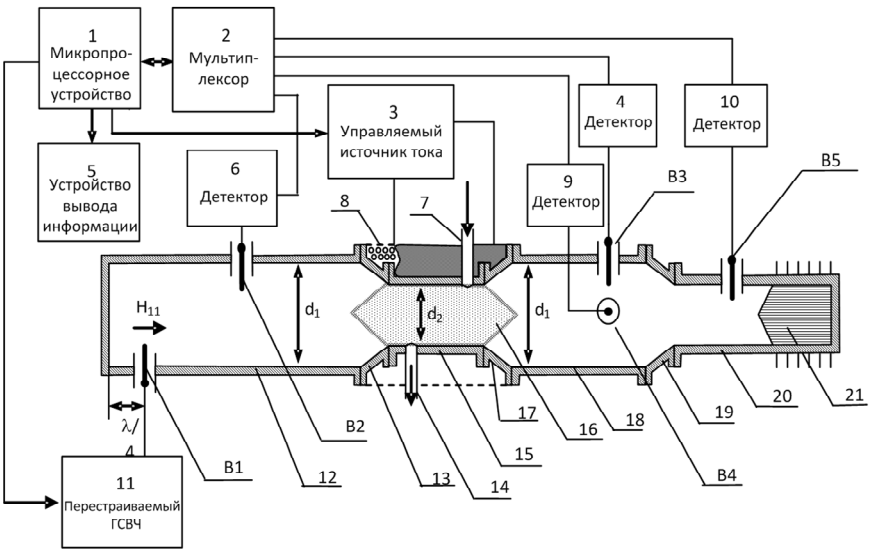


Рис. 2. СВЧ устройство определения электрофизических параметров нефтепродуктов

Работа устройства поясняется следующим образом.

В волноводной линии передачи возбуждается электромагнитная волна H_{11} с помощью устройства возбуждения электрического типа – вибратора В1 и устанавливают режим бегущих волн. Частота генератора $\square_г$ выбирается из условия единственности существования основной волны H_{11} и отсутствия ближайшей моды E_{01} [2]:

$$3{,}41a_2 > \lambda_Г > 2{,}61a_2\,, \tag{1}$$

где $a_2 = \dfrac{d_2}{2}$ - радиус средней секции металлического волновода.

В секции волновода диаметром d_2 расположен диэлектрический сосуд с исследуемой жидкостью с диэлектрической проницаемостью $\dot{\varepsilon}$ и магнитной проницаемостью $\dot{\mu}$.

Толщина стенок $\square$ диэлектрического сосуда значительно меньше его радиуса и имеет постоянные значения, тогда становится практически не существенной отношение величины диэлектрической проницаемости жидкости $\square$ к диэлектрической проницаемости диэлектрического материала $\square_д$, из которого изготовлен трубопровод, – $\varepsilon / \varepsilon_д$. Сосуд изготавливается из радиопрозрачного материала ($\varepsilon_д \approx 1$), поэтому влиянием материала можно пренебречь.

Величина диэлектрической проницаемости жидкости практически лежит в пределах $2...15$ для разных случаев. Для согласования с полем бегущей электромагнитной волны торцевые стенки диэлектрического сосуда имеют конусообразную форму.

Для распространения волны H_{11} в направлении нагрузки, электрический штырь расположен на расстоянии, равным $\square_г/4$ от торцевой металлической стенки круглой секции линии передачи.

С помощью приемных вибраторов B_2 и B_3, расположенных в секциях круглом металлическом волноводе диаметром d_1 на расстоянии $\square Z$ перед диэлектрическим сосудом и после него, измеряют напряженности электрического поля в волноводной линии передачи перед волноводной вставкой с исследуемой жидкостью – E_1 и после неё – E_2.

В волноводной линии передачи устанавливают режим бегущих волн.

Затем изменяют частоту генератора СВЧ до момента наступления отсечки, который определяют по отсутствию токов в вибраторах В3, В4.

Условия отсутствия сквозной бегущей волны в волноводе следующие:

$$3{,}41a_1 > \lambda_г > 2{,}61a_1\,;$$

$$\frac{\lambda_Г}{\sqrt{\varepsilon'_{ср}\mu'_{ср}}} \geq 3{,}41a_2\,,$$

где $a_1 = d_1 / 2$ - радиус крайней секции металлического волновода.

Рассчитывают действительную часть диэлектрической проницаемости ε' по формуле:

$$\varepsilon' = \left(\frac{\lambda_г}{3{,}41d_2}\right). \tag{2}$$

Устанавливают начальную длину волны генератора □$_г$ и устанавливают в волноводной линии передачи режим бегущих волн.

С помощью устройства намагничивания в виде соленоида, питаемого от УИТ 3, создаётся постоянное, нормальное направлению распространения волны H_{11} и нарастающее по величине магнитное поле H_0. Поле подмагничивания стабилизируется по моменту равенства токов, наводимых в ортогонально расположенных приёмных вибраторах В3,В4 и определяется ток подмагничивания I_0, соответствующий повороту плоскости поляризации бегущей волны на угол □ = 45□.

При распространении линейно поляризованной электромагнитной волны сквозь жидкость с ферромагнитными частицами (ФМЧ), намагниченной постоянным магнитным полем H_o, совпадающим с направлением распространения электромагнитной волны, согласно [2] при H_o в зоне А наблюдается явление поворота плоскости поляризации (эффект Фарадея) электромагнитной волны.

Угол поворота плоскости поляризации по эффекту Фарадея [2]:

$$\theta = \frac{\beta_- - \beta_+}{2} \cdot l,$$

где □$_-$ и □$_+$ - коэффициенты распространения электромагнитной волны левого и правого вращения:

$$\beta_- = \omega_г \cdot \sqrt{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu_0 \cdot \mu^-};$$

$$\beta_+ = \omega_г \cdot \sqrt{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu_0 \cdot \mu^+}.$$

С учётом того, что в зоне А [2] $\mu^- \approx 1$:

$$\theta = (\pi / \lambda_г) \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot (1 - \sqrt{\mu^+}) \cdot l.$$

При постоянной длине диэлектрического сосуда (объёма взаимодействия) *l=const* удобно величину длины измерительной ячейки выбрать конструктивно равной длине волны с отрицательной круговой поляризацией:

$$l = \lambda^- = (\lambda_г / \sqrt{\varepsilon}).$$

Величина угла □ поворота плоскости поляризации зависит от концентрации ферромагнитных частиц в жидкости, длины пути излучения в жидкости, поля подмагничивания (тока подмагничивания) и магнитной восприимчивости:

$$□ = □ [□^+(H_o, C, □), □] \, l, \qquad (3)$$

где □ - коэффициент распространения электромагнитной волны зависящий от величины □ и □ ; □$^+$ - относительная магнитная проницаемости ферромагнитных частиц для право поляризованной волны; □ - относительная диэлектрическая проницаемость ферромагнитных частиц; *Ho* - напряженность постоянного магнитного поля; *C* - относительная концентрация ферромагнитных частиц в жидкости; *l* - длина пути электромагнитной волны в жидкости с ферромагнитными частицами; χ - магнитная восприимчивость ферромагнитных частиц.

Относительная магнитная проницаемость смеси ферромагнитных частиц и жидкости-носителя имеет вид:

$$\mu^+_{см} = (1 - \frac{\omega_0}{\omega - \omega_0})^c,$$

где $\omega_н = k_д \cdot M_н$ - частота магнитного насыщения; $M_н = \chi \cdot H_{0рез}$ -намагниченность насыщения; χ - магнитная восприимчивость; $\omega = k_r \cdot H_{0рез}$ -частота ферромагнитного резонанса; $\omega_0 = k_r \cdot H_0$ - частота свободной прецессии вектора магнитного момента в постоянном магнитном поле, зависящая от величины H_0 ; $k_r = 2.21 \cdot 10^5 м / A \cdot c$ - гиромагнитное отношение; $H_0 = k_l \cdot I_{подм.}$ - величина поля подмагничивания, как функция параметров соленоида и тока подмагничивания; k_l - коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрических размеров соленоида подмагничивания и числа витков W на единицу длины.

Величина □ является постоянной величиной и зависит от величины H_o, т.е. от величины тока подмагничивания *I*. Тогда при фиксированной длине *l* угол поворота □ зависит от измеряемой величины тока соленоида, магнитной восприимчивости и величины *C*: □ = *Ф(I,* □*, C)* .

При стабилизации оптимальной величины □, ток подмагничивания есть мера концентрации ФМЧ в жидкости и их магнитной восприимчивости:

$$I = Ф(C, □) . \qquad (4)$$

Для исключения погрешности измерения концентрации ФМЧ в жидкости, обусловленной вариацией их магнитной восприимчивости χ, необходимо учитывать изменение χ. Для этого величина тока подмагничивания увеличивается до момента смены вида поляризации бегущей волны с линейной на круговую. Момент перехода

поляризации определяется по нулевой разности токов на ортогональных приёмных вибраторах и отсутствии тока на приемном вибраторе В5 в середине прямоугольной секции 20.

Определяется величина граничного тока $I_г$, прямо пропорциональная величине магнитной восприимчивости χ, не зависящей от концентрации и определяемой только химическим составом ФМЧ. По измеренной величине вносится поправка на измерение концентрации ФМЧ (примесей в топливе).

ЛИТЕРАТУРА

1. Gammon J. Aviation Fuel. Quality Control Procedures. ASTM International Standart Worldwide. 4th ed.

2. Фальковский О.И. Техническая электродинамика. М.:Связь, 1978. 432 с.

3. Патент РФ № 2465571, МПК^7 G01N22/00 СВЧ устройство для определения электрофизических параметров и концентрации ферромагнитных жидкостей / Федюнин П.А., Котов И.О., Казьмин А.И., Чернышев В.Н., Завражнов Е.А. (РФ). №2009106349/07; заявл. 24.02.09; опубл.27.10.2012, Бюл. №30.

Калабин Г.А.,
Садыков Б.Р.,
Российский университет дружбы народов;
Земский Д.Н.,
Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{1}H В АНАЛИЗЕ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Введение. Спектроскопия ЯМР – общепризнанный лидер среди инструментальных методов установления структурных формул, пространственного и электронного строения синтезируемых или выделенных из природного сырья индивидуальных органических соединений. В случае нефти и нефтепродуктов, содержащих обычно сотни или тысячи соединений, в основном, углеводородов, более важна другая уникальная особенность спектроскопии ЯМР – строгая линейная связь площадей, т.е. интегральных интенсивностей отдельных групп сигналов анализируемого объекта (аналита) в определенных областях химических сдвигов спектров ЯМР с содержаниями соответствующих им молекулярных фрагментов. Это послужило причиной признания международным комитетом CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière) спектроскопии ЯМР прямым первичным методом количественных измерений [1]. Все широко применяемые для нефтехимических объектов методы анализа – элементного (рентгенофлюоресцентная, абсорбционная и эмиссионная оптическая спектроскопия), фрагментного(ИК – спектроскопия) и компонентного (масс-спектрометрия, хроматография) не являются, в отличие от ЯМР, прямыми и первичными, поскольку требуют для количественных определений использования стандартных образцов и референтных материалов.

Ароматичность нефтей и нефтепродуктов. Одной из важнейших характеристик нефти и нефтепродуктов является относительное содержание в них ароматических атомов углерода (Cap), называемое ароматичностью. Единственным методом прямого измерения содержания Cap в углеводородах является количественная спектроскопия ЯМР ^{13}C, а общепринятой международной методикой его определения в различных нефтепродуктах является тест-метод ASTM D 5292-99 в редакции 2009 года. «Standard Test Method for Aromatic Carbon Contents of Hydrocarbon Oils by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy» (далее ASTM) Протокол ASTM содержит строгие предписания по процедуре проведения измерений количественных спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C объекта анализа. Следуя им, нами выполнялись многочисленные измерения Cap для различных нефтей и нефтепродуктов, угольных дистиллятов, гуминовых веществ и т.д. При этом выявились некоторые неудобства и несовершенство этой методики, существенно ограничивающие ее применимость.

В докладе рассмотрена возможность использования для определения Сар нефтей и нефтепродуктов альтернативного полуэмпирического подхода, основанного только на регистрации их спектров ЯМР ^{1}H с последующим расчетом значений Сар.

Фракционный состав товарной нефти Для товарной нефти в соответствии с ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» необходимо измерение двух характеристик фракционного состава (ФС): н.к. -200°С и н.к.-300°С. Известны различные способы определения ФС нефти путем их разделения на отдельные температурные фракции перегонкой (дистилляцией) в стандартном оборудовании при определенных условиях.

В литературе детально описаны несколько вариантов способа перегонки (см. напр. [2]). В частности, техническое качество нефти и нефтепродуктов характеризуется ФС при разгонке на стандартной аппаратуре нечеткого фракционирования по ГОСТ 2177-99. Технологический расчет работы колонн установок первичной перегонки нефти основывается на определении ФС сырья путем четкого разделения нефти по ГОСТ 11011-85. Эти и подобные методы, несмотря на их относительную простоту и получение из них прямой информации о ФС на основе измерения массы или объема интересующих отделенной фракции либо остатка, неприменимы для задач непрерывного мониторинга ФС нефти и нефтепродуктов в потоке без лабораторного исследования, которое требует значительного времени. Не менее важный недостаток результатов лабораторной методики определения ФС путем перегонки для целей прогнозирования потенциального содержания продуктовых фракций (бензин, керосин, дизтопливо) при первичном фракционировании нефти в промышленных условиях состоит в переоценке их содержания. Это обусловлено [2] принципиальным различием методов фракционирования: непрерывным в промышленных колоннах и постепенным испарением в лабораторных аппаратах. В частности, если характеризовать качество нефти по температурным пределам выкипания из лабораторного анализа по ГОСТ 11011-85, то рассчитанные промышленные выходы оказываются больше реальных для бензина, керосина и дизельного топлива, т.е. и суммы светлых нефтепродуктов. Поэтому использование информации из стандартизированных методов лабораторного анализа для промышленных целей требует ее линейной или параболической аппроксимации, сопровождающейся появлением дополнительных систематических погрешностей, наряду со случайными погрешностями измерений при разгонке: объемов, температур, поправок на атмосферное давление и т.д.

Лабораторный метод имитированной дистилляции нефтепродуктов на насыпных хроматографических колонках (метод ASTM D 2887-70) пригоден только для построения кривой истинных температур кипения бензиновой фракции с температурой конца кипения около 200°С при граничном условии выкипания 100% образца, введенного в хроматограф, при температуре ниже 450°С. Последнее условие не реализуется для товарных нефтей, поскольку тяжелые фракции их труднолетучи и остаются в колонке, выводя ее из рабочего режима.

Различные неразрушающие экспресс - методы определения ФС нефтепродуктов на основе Раман-спектроскопии и спектроскопии поглощения в среднем и ближнем ИК-диапазоне [3 - 6] весьма привлекательны, но они пригодны только для светлых нефтепродуктов ввиду оптической непрозрачности большинства нефтей.

Известна методика определения ФС нефтей (http://www.qualion-nmr.com/), состоящая в регистрации их спектров ЯМР ^{1}H, которые представляются в виде набора значений пиковых интенсивностей сигналов поглощения в 140 эквидистантных точках, равномерно охватывающих весь диапазон спектра ЯМР ^{1}H в этих объектах. Затем формируется совокупность референтных данных по дробному ФС из перегонки, которые описывают экспериментальную температурную зависимость процесса разгонки нефти в выбранном диапазоне температур для представительной серии нефтей различного состава большим числом точек. На их основе строится математическая модель определения ФС на основе данных ЯМР ^{1}H, которая используется для предсказания ФС аналогичных объектов. Эта методика трудоемка и плохо применима для обработки результатов стандартной процедуры фракционирования нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 2177-99, поскольку объект характеризуется при этом всего несколькими (обычно не более 6) показателями ФС. Поэтому построение подобной математической модели требует получения значительного массива данных по ФС объектов, сопоставимого с числом измеряемых спектральных параметров. Это требует детального анализа в лабораторных условиях порядка сотни объектов. Недостатком обсуждаемой методики является так же то, что результаты определений кривой состава разгонкой по истинным температурам кипения (ИТК), представляемой множеством отдельных значений, и по ГОСТ 2177-99 имеют разный термодинамический смысл, пересекаясь с различным наклоном всего в одной точке [2].

Нами предлагается простой по технике исполнения и алгоритму обработки результатов подход к определению ФС товарной нефти и оценке содержания ее продуктовых фракций на основе измерения из количественных спектров ЯМР ^{1}H высокого разрешения, характеристик фрагментного состава, т.е. относительного содержания ароматических (Hар), различных типов алифатических (Hα, Hβ, Hγ) и некоторых других атомов водорода в соответствии с общепринятыми представлениями (см., например, [7]). Образец помещается в измерительную ампулу или протекает через датчик проточного типа, а обработка информации из спектра обеспечивает ее моментальное представление в форме интересующего ФС.

Содержание атомов водорода в нефтях и нефтепродуктах. Содержание водорода представляет собой фундаментальную характеристику нефтепродукта, которая коррелирует со многими его техническими характеристиками. В нефтехимических лабораториях для определения его содержания используют различные

варианты химического анализа основанные на сожжении пробы с последующим определением содержания воды.

Известен метод прямого определения содержания атомов водорода в нефтях и нефтепродуктах, основанный на применении спектроскопии ЯМР ^{1}H низкого разрешения.

Метод испытаний ASTM 4808 (Standard Test Methods for Hydrogen Content of Light Distillates, Middle Distillates, Gas Oils, and Residua by Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) распространяются на определение содержание водорода в нефтепродуктах, начиная от атмосферных дистиллятов до вакуумных газойлей с использованием ЯМР спектрометра низкого разрешения, работающего в режиме частотной развертки. Этот метод испытаний обеспечивает простую и более точную альтернативу существующих методов испытаний, в частности методов сгорания (метод испытаний D5291)

Методика ASTM 4808 в настоящее время трудно реализуема, поскольку имеет ряд существенных ограничений и недостатков. Наиболее важные из них состоят в следующем:

1. Для обеспечения точного измерения абсолютного содержания водорода эталонного стандарта и образца, необходимо гарантировать, что измеренные интегральные интенсивности водорода всегда прямо пропорциональны абсолютному содержанию водорода стандарта и образца.
2. ASTM 4808, как метод испытаний был разработан для анализатора Ньюпорт Марк IIIF или его усовершенствованной версии Ньюпорт 4000 (Оксфорд, Англия). Для этих целей было возможно использовать любой аналогичный прибор при условии, что результаты будут адекватными и статистически похожи. Такие приборы не выпускаются уже более 10 лет.
3. Приборы такого класса очень чувствительны к изменению окружающей среды ввиду несовершенной системы термостабилизации магнитной системы, и следовательно из за колебания температуры в помещении возможны серьезные отклонения значений интегральных интенсивностей.
4. В результате изменения локального магнитного поля окружающей среды возможно возникновение ошибок, что требует необходимости исключения из непосредственной близости к прибору металлических предметов.
5. Реализация методики ASTM 4808 требует проведения довольно сложной процедуры подготовки образца и стандарта, состоящей из 12 последовательных действий.
6. Методика имеет три варианта (A, B и C) подготовки образца, выбор которых необходимо осуществлять исходя из типа нефтепродукта: A для легких дистиллятов, B для средних дистиллятов и газойлей, и наконец, C для нефтяных остатков. Для определения содержания водорода в авиационных турбинных топливах рекомендуется использовать иной метод - метод ASTM D3701.
7. Методика характеризуется низкой экспрессностью поскольку, после помещения стандарта или образца в спектрометр необходимо выдержать его около 30 минут для установления равновесной температуры. Таким образом, для получения результата для одного образца необходимо затратить минимум один час.

В докладе представлена методика измерения содержания водорода в любых нефтяных (и не только) объектах с использованием спектрометров ЯМР с Фурье-преобразованием, реализация которой занимает гораздо меньше времени - менее 10 минут с учетом пробоподготовки, и без необходимости приготовления стандартного образца.

Адаптация разработок к простейшей аппаратуре. Все вышепредставленные подходы изначально реализованы на спектрометрах ЯМР с высокими магнитными полями (14.1 и 9.4 Тл) и рабочими частотами для ядер ^{1}H 600 и 400 МГц, а затем адаптированы для малогабаритных спектрометров ЯМР ^{1}H с постоянными магнитами и рабочими частотами на порядок ниже (40-80 МГц), ассортимент которых в последние годы возрастает (PicoSpin-45, PicoSpin-80, Magritek, Pulsar). С этой целью на проточном спектрометре PicoSpin 45 с рабочей частотой 45 МГц зарегистрированы спектры ЯМР ^{1}H для существенно различных образцов. Значения Hар, Hα, Hβ и Hγ измеренные по точкам минимумов интегральных плотностей в пределах 1.5% совпали с таковыми из спектров ЯМР на рабочей частоте 600 МГц, хотя перекрывание сигналов соответствующих диапазонам для фрагментов Hα, Hβ и Hγ в первом случае более значительное. Это означает, что разработанные методики могут быть успешно адаптированы для таких спектрометров ЯМР ^{1}H, что обеспечивает перспективу определения Cар, фракционного состава, содержания водорода в нефти и нефтепродуктах, а также широкого спектра технических характеристик топлив в промышленных условиях за несколько минут. Более того, из спектров ЯМР ^{1}H на таких частотах возможно измерение или расчет некоторых других важных характеристик нефти и нефтепродуктов, контролируемых ныне по иным более сложным, менее точным или менее экологически дружественным методикам.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. King, *Accredit. Qual. Assur*. 2000, **5,** 266-271,429-436
2. *Глагольева О.Ф., Капустин В.М.* Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть I. Первичная переработка нефти. М.: Химия. 2005. с.400.
3. *П. Сарангэрэл, Р.З. Сафиева* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №3. С. 25
4. *Ланг А.* // Нефтегазовые технологии.1994. №9-10. С. 71
5. *Chung H., Vin-Sik Ku* // Applied spectroscopy. 2000. V.54. №2. P.239.
6. *Karg Randal, Edwards John* // Пат. США 09 531 989 от 20.03.2000.
7. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия. 2000. с.408.

Калыкбердиев М.К.,
Сасыкова Л.Р.,
Башева Ж.Т.,
Касенова Д.Ш.,
АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского»

СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Загрязнение воздушного бассейна промышленными выбросами и выхлопными газами автотранспорта приводит к высокой заболеваемости населения и деградации окружающей природы. Казахстан находится в лидирующей тройке среди стран СНГ, уступая лишь России и Украине по выбросам вредных веществ от стационарных источников в атмосферу. От года к году ужесточаются экологические норм во всем мире по содержанию бензола и других ароматических углеводородов в топливах. Общепризнанно, что удаление ароматических углеводородов, содержащихся в топливе, может способствовать желательному повышению цетанового числа, и удаление ароматических углеводородов, содержащихся в топливе для реактивных двигателей, может способствовать улучшению значения максимальной высоты некоптящего пламени топлива. При удалении ароматических углеводородов из растворителя и смазочных масел их вязкостные свойства могут быть улучшены. Уменьшение содержания бензола и ароматических углеводородов реакцией гидрирования играет важную роль в нефтехимии. Самыми эффективными и селективными катализаторами для реакций гидродегидрогенизации являются каталитические системы на основе металлов платиновой группы. Целью работы являлся синтез селективных катализаторов гидрирования бензола и ароматических соединений. В работе использовались катализаторы на основе металлов платиновой группы с содержанием активных металлов в пределах 0,5-8 вес % : Pt-Pd/Al_2O_3, Rh-Pd/Al_2O_3, Rh-Pt/Al_2O_3, Pd-Ru/Al_2O_3, Pd-Cu/Al_2O_3 с различным атомным соотношением металлов (от 9:1 до 1:9). Образцы катализаторов отличались непирофорностью и хранились в бюксе в эксикаторе над хлоридом кальция. Приготовленные катализаторы исследовались физико-химическими методами анализа: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), инфракрасная спектроскопия (ИКС), измерение поверхности катализатора (БЭТ), термопрограммированная десорбция водорода (ТПД), кондуктометрия и электронная микроскопия (ЭМ). Поверхность катализаторов определялась по методу БЭТ по адсорбции азота на приборе “Accusorb”. Электронная микроскопия образцов исследовалась при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом реплик с экстракцией с применением микродифракции (увеличение 160 тыс.). Навеску катализатора перед экспериментом довосстанавливали водородом непосредственно в автоклаве при температуре опыта в течение 30 минут. В качестве растворителей использовали спирты (этанол, изо-пропанол) и гексан марки «хч». Анализ исходных соединений и продуктов реакции проводили на хроматографе КРИСТАЛЛЮКС 4000М: колонка Zebron ZB-1, заполненная диметилсилоксаном, длина колонки 30 мм, диаметр колонки 0,53 мм. По результатам исследования установлено, что наибольшая скорость реакции гидрирования ароматических углеводородов, в частности, бензола, наблюдается на Pt- и Pd-катализаторах (табл. 1). Конверсия бензола и выход циклогексана также максимальны на Pt/Al_2O_3 и Pd/Al_2O_3.

Таблица 1

Гидрирование бензола на 2%-ных катализаторах на основе металлов 8 группы. Растворитель-этанол, давление водорода-1,5 Мпа, T=373К, $q_{кат-ра}$- 0,2г.

№ п/п	Катализатор	Конверсия,%	Скорость, моль/мин	Выход циклогексана,%
1	Pt/Al_2O_3	78	34,2	76
2	Pd/Al_2O_3	76	28,2	75
3	Rh/Al_2O_3	72	23,7	65
4	Ru/Al_2O_3	60	12,2	40+15*

* - выход циклогексена

По уменьшению скорости, конверсии бензола и выходу циклогексана катализаторы образуют ряд : Pt > Pd > Rh >> Ru. Максимальная активность, конверсия бензола (82%) и выход циклогексана (76%) наблюдаются у 5% Pt/Al_2O_3.

Биметаллические катализаторы на основе металлов VIII группы проявили более высокую активность, чем монометаллические. Среди них максимальные величины конверсии (91%) и выход циклогексана (88%) наблюдаются на Pt-Pd/Al_2O_3 и Pt-Rh/Al_2O_3 (табл. 2).

Таблица 2

Гидрирование бензола на биметаллических катализаторах на основе металлов 8 группы в этаноле при 1,5 Мпа, 373К, $q_{кат-ра}$- 0,2г.

№ п/п	Катализатор	Конверсия,%	Скорость, моль/мин	Выход циклогексана,%
1	2,0%Pt-Pd/Al_2O_3 (2:8)	90	49,8	88
2	2,0%Rh-Pd/Al_2O_3 (2:8)	78	42,1	73
3	2,0%Ru-Pd/Al_2O_3 (2:8)	70	35,2	62
4	2,0%Pt-Rh/Al_2O_3 (2:8)	91	49,2	88
5	2,0%Pt-Ru/Al_2O_3(2:8)	81	38,4	75

По уменьшению скорости реакции, конверсии бензола и толуола, выходу циклогексана (метилциклогексана) катализаторы расположены в ряд:

Pt-Pd/Al_2O_3 = Pt-Rh/Al_2O_3 > Rh-Pd/Al_2O_3 > Pt-Ru/Al_2O_3 > Ru-Pd/Al_2O_3

Наилучшими оказались катализаторы с соотношением Pt:Pd = 2-8 и 1-9, так как именно на них наблюдаются максимальные конверсия бензола (80-82%) и выход циклогексана (75-76%). На катализаторе состава Pt:Pd (9:1) реакция протекает с наибольшей скоростью, но выход продукта невысок. Наилучший катализатор для гидрирования бензола и толуола – состав с соотношением Pt:Pd = 2-8 и 1-9.

Как следует из результатов термопрограммированной десорбции водорода (ТПД), в случае смешанных металлических катализаторов на носителях сохраняется число форм сорбированного водорода, характерных для каждого из компонентов, а количественные соотношения между ними претерпевают значительные изменения при варьировании состава. Так, водород, десорбированный с платина-палладиевых катализаторов на окиси алюминия, выделяется в виде двух форм: растворенный – и прочно адсорбированный. Растворимость водорода уменьшается с увеличением количества платины в сплаве и при 30 ат.% Pt равна нулю. Термодесорбционные данные показывают преимущественное присутствие однородного водорода, десорбирующегося при 495-500К, и незначительный пик водорода при 680К. Для гидрирования ароматических соединений, как и для многих реакций гидрогенизации, максимум активности наблюдается при небольшом содержании платины -10-20% относительно палладия.

Процесс гидрирования ароматических углеводородов (бензол, толуол) также проводили на Pd–Pt катализаторах, нанесенных на разные носители. На всех катализаторах соблюдается, в основном, следующий ряд уменьшения скорости реакции и выходов нафтенов: Al_2O_3 > C > ZSM-5 > Y > MCM-41 > SiO_2. Заметим, что в ряду носителей, за исключением угля, скорость реакции взаимосвязана с уменьшением кислотности носителя. На цеолитных носителях в продуктах реакции обнаружены также продукты процесса крекинга – раскрытия кольца (до 5%).

В работе была исследована стабильность катализаторов. На катализаторе Pt-Pd(9:1)/Al_2O_3 было проведено многократное восстановление бензола. Первые 3 навески бензола гидрировались без изменения активности катализатора. Далее, с каждой навеской активность уменьшается на 5-10%. После 7-8 загрузки бензола активность резко уменьшилась. Однако, после удаления реакционного раствора и загрузки свежей порции растворителя, активность его опять возрастает. Полученные данные говорят о долгосрочной службе катализатора. По-видимому, продукты реакции десорбируются с поверхности катализатора и освобождают ее для следующей навески бензола. Результаты эксперимента свидетельствуют о достаточно легкой регенерации синтезированных катализаторов.

Таким образом, в работе были синтезированы и исследованы селективные высокоэффективные стабильные моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы и подобраны оптимальные условия (2,0-6,0 Мпа и 273, 373 К) для гидрирования бензола и толуола.

Qodirova Nigora Djumayevna
Khojiyeva Ruxsora Bakhtiyorovna
Bukhara engineering-technological Institute

STEAM REFORMING OF HYDROCARBONS

Hydrogen is the lightest known element. Although only found in the free state in trace amounts, it is the most abundant element in the universe and is present in a combined form with other elements. Water, natural gas, crude oils, hydrocarbons, and other organic fossil materials are major sources of hydrogen.

Hydrogen has been of great use to theoretical investigation. The structure of the atom developed by Bohr (Nobel Prize Winner 1922) was based on a model of the hydrogen atom. Chemically, hydrogen is a very reactive element. Obtaining hydrogen from its compounds is an energyextensive process. To decompose water into hydrogen and oxygen, an energy input equal to an enthalpy change of +286 KJ/mol is required:

$$H_2O \rightarrow H_2 + {}^1/_2O_2 \; \Delta H = +286 \; KJ/mol$$

Electrolysis, and thermochemical and photochemical decomposition of water followed by purification through diffusion methods are expensive processes to produce hydrogen. The most economical way to produce hydrogen is by

steam reforming petroleum fractions and natural gas (Figure 1). In this process, two major sources of hydrogen (water and hydrocarbons) are reacted to produce a mixture of carbon monoxide and hydrogen (synthesis gas). Hydrogen can then be separated from the mixture after shift converting carbon monoxide to carbon dioxide. Carbon oxides are removed by passing the mixture through a pressure swing adsorption system. The production of synthesis gas by steam reforming liquid hydrocarbons is noted later in this chapter.

Recently, a new process has been developed to manufacture hydrogen by steam reforming methanol. In this process, an active catalyst is used to decompose methanol and shift convert carbon monoxide to carbon dioxide. The produced gas is cooled, and carbon dioxide is removed:

$$CH_3OH(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 3\,H_2(g)$$

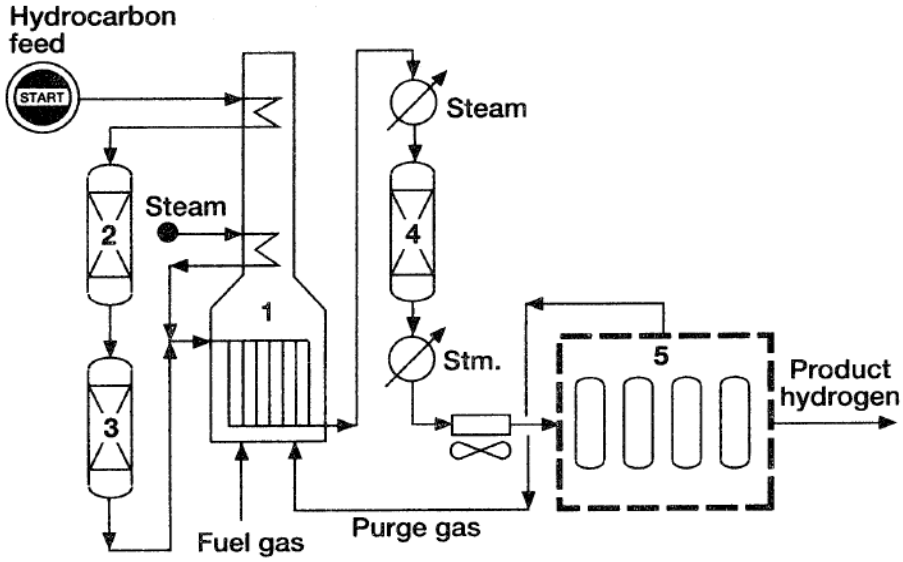


Figure 1.
A process for producing hydrogen by steam reforming of hydrocarbons: 2 (1) reforming furnace (2, 3) purification section, (4) shift converter, (5) pressure swing adsorption.

This process is used to produce relatively small quantities (0.18–1.8 MMscfd) of highly pure hydrogen when methanol is available at a reasonable price.

In the petroleum refining industry, hydrogen is essentially obtained from catalytic naphtha reforming, where it is a coproduct with reformed gasoline.

The use of hydrogen in the chemical and petroleum refining industries is of prime importance. Hydrogen is essentially a hydrogenating agent. For example, it is used with vegetable oils and fats to reduce unsaturated esters (triglycerides). It is also a reducing agent for sulfide ores such as zinc and iron sulfides (to get the metals from their ores).

Hydrogen use in the petroleum refining includes many processing schemes such as hydrocracking, hydrofinishing of lube oils, hydrodealkylation and hydrodesulfurization of petroleum fractions and residues. Hydrocracking of petroleum resids is becoming more important to produce lighter petroleum distillates of low sulfur and nitrogen content to meet stringent government-mandated product specifications to control pollution.

In the petrochemical field, hydrogen is used to hydrogenate benzene to cyclohexane and benzoic acid to cyclohexane carboxylic acid. It is also used to selectively hydrogenate acetylene from C_4 olefin mixture.

As a constituent of synthesis gas, hydrogen is a precursor for ammonia, methanol, Oxo alcohols, and hydrocarbons from Fischer Tropsch processes. The direct use of hydrogen as a clean fuel for automobiles and buses is currently being evaluated compared to fuel cell vehicles that use hydrocarbon fuels which are converted through on-board reformers to a hydrogen-rich gas. Direct use of H_2 provides greater efficiency and environmental benefits.

Due to the increasing demand for hydrogen, many separation techniques have been developed to recover it from purge streams vented from certain processing operations such as hydrocracking and hydrotreating. In addition to hydrogen, these streams contain methane and other light hydrocarbon gases. Physical separation techniques such as adsorption, diffusion, and cryogenic phase separation are used to achieve this goal.

Adsorption is accomplished using a special solid that preferentially adsorbs hydrocarbon gases, not hydrogen. The adsorbed hydrocarbons are released by reducing the pressure. Cryogenic phase separation on the other hand, depends on the difference between the volatilities of the components at the low temperatures and high pressures used. The vapor phase is rich in hydrogen, and the liquid phase contains the hydrocarbons. Hydrogen is separated from the vapor phase at high purity.

Diffusion separation processes depend on the permeation rate for gas mixtures passing through a special membrane. The permeation rate is a function of the type of gas feed, the membrane material, and the operating conditions. Gases with smaller molecular sizes such as helium and hydrogen permeate membranes more readily than larger molecules such as methane and ethane. After the feed gas is preheated and filtered it enters the membrane separation section. This is made of a permeater vessel containing 12-inch diameter bundles (resemble filter cartridges)

and consists of millions of hollow fibers. The gas mixture is distributed in the annulus between the fiber bundle and the vessel wall. Hydrogen, being more permeable, diffuses through the wall of the hollow fiber and exits at a lower pressure. The less permeable hydrocarbons flow around the fiber walls to a perforated center tube and exit at approximately feed pressure. It has been reported that this system can deliver a reliable supply of 95+% pure hydrogen from off-gas streams having as low as 15% H_2.

Линькова Т.С.,
Земский Д.Н.,
Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский университет»;
Курлянд С.К.,
ФГУП Научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С.В. Лебедева

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЯ П-ТОЛУИДИНА

Область применения оксипропилированных ароматических аминов весьма разнообразна, а мировой объем потребления данных продуктов составляет около 2 миллионов тонн в год. Основными продуктами, применяемыми в промышленности являются: N-оксипропилированный анилин, NN'-диоксипропилированный анилин.

Перспективными направлениями потребления данных продуктов могут быть промышленность синтетического каучука, резинотехническая промышленность, производство моторных топлив.

В работе изучена структура и изомерный состав образующихся продуктов взаимодействия окиси пропилена с п-толуидином методами масс- спектрометрии и ЯМР 1Н-спектроскопии. Установлено, что характерным на масс-спектрах всех со-единений является выброс этокси- группы из молекулярного иона. Показано изменение механизма взаимодействия окиси пропилена и образовавшихся ароматических аминоспиртов.

Процесс взаимодействия п-толуидина и окиси пропилена описывается схемой, приведенной на рисунке 1.

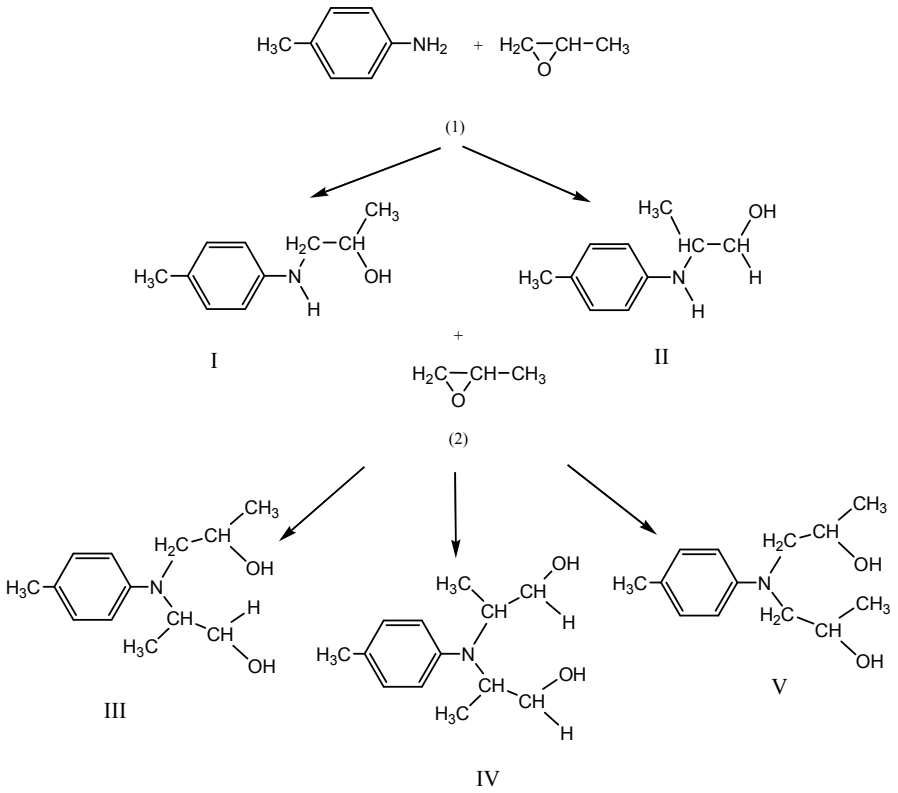


Рис. 1. Схема реакций оксипропилирования п-толуидина

Образовавшиеся вторичные амины также являются реакционно-способными соединениями, а наличие гидроксильного заместителя способствует образованию оксониевого комплекса, вследствие чего окисный цикл легче раскрывается с присоединением ароматического амина.

Линькова Т.С.,
Земский Д.Н.,
Тихонова С.С.,
Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»
Курлянд С.К.,
ФГУП Научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С.В. Лебедева

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ N-ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО АНИЛИНА

Оксиалкилированные ароматические амины находят широкое применение в строительстве, в автомобильной, резинотехнической и шинной промышленности. Наиболее широкое применение находят соединения оксипропилированного анилина и п-толуидина. Несмотря на перспективность данных соединений, промышленное производство в РФ отсутствует, чему способствуют следующие причины: в недостаточной степени изучены теоретические основы реакций оксипропилирования ароматических аминов, не установлены физико-химические свойства получаемых продуктов, отсутствие, отсутствие разработанных и оптимизированных технологических проектов по синтезу данных веществ; ограниченность сырьевой базы.

В работе было рассмотрено влияние различных параметров процесса на ресурсо- и энергоэффективность получения оксипропилированных аминов. Рассчитаны удельные энергетические затраты процесса на единицу целевого продукта. Определены оптимальные параметры процесса.

Установлена зависимость увеличения селективности оксипропилированного амина и энергозатрат процесса при увеличении подачи анилина. Большое количество непревращенного анилина, в виду его избытка в реакционной смеси, приводит к высоким энергозатратам на стадии выделения. Снижение соотношения анилина к окиси пропилена позволяет экономить энергозатраты, однако, избыток окиси пропилена приводит резкому увеличению энергозатрат вследствие образования диоксипропилированного анилина.

Была разработана пилотная установка мощностью 100 кг в сутки.

Медведев Д.В.,
Институт металлургии и химической технологии им. С.Б. Леонова
ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет»

ОКСИГЕНАТЫ – СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА БЕНЗИНА

Применение оксигенатов в составе товарных бензинов стало одним из неоспоримых приемов улучшения экологических показателей автомобильных бензинов[1]. Современные международные стандарты на автомобильные бензины требуют обязательного наличия **в** их составе 2,3 - 2,7 % масс, оксигенатов в пересчете на чистый кислород, это примерно составляет 15-20 % по объему [2].

Из кислородсодержащих соединений, обладающих высокими октановыми характеристиками, широкое практическое применение нашли спирты и простые эфиры. Наибольшее значение из спиртов имеют: метиловый, этиловый, изопропиловый и бутиловые спирты, из простых эфиров: метил-трет-бутиловый (МТБЭ), диизопропиловый (ДИПЭ), этил-трет-бутиловый (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый (МТАЭ) [2].

Широкое использование оксигенатов в качестве высокооктановых добавок объясняется рядом факторов [3]:

- высокие октановые числа;
- низкая летучесть, следовательно, меньшие потери при испарении [2];
- лучшая полнота сгорания с меньшим выбросом вредных веществ в атмосферу, позволяющее снизить выбросы оксида углерода на 32%, углеводородов на 14,5%, снизить содержание реформата в бензинах, что способствует выведению из их состава канцерогенного бензола, уменьшение нагарообразования в двигателе [3];
- низкая токсичность, кроме метанола;
- хорошие противоизносные свойства [2];

• сохранение ресурсов нефти на производство товарных бензинов;
• сокращение капитальных вложений в нефтепереработку;
• гибкость схемы нефтепереработки на НПЗ [3].

В свою очередь большинство оксигенатов имеет ряд недостатков:

• Более низкая термическая и термоокислительная стабильность по сравнению с углеводородами и связанная с этим опасность увеличения количества отложений во впускной системе двигателя;
• Низкая теплота сгорания;
• Повышенное содержание альдегидов в отработавших газах;
• Частичная растворимость МТБЭ в воде.
• Высокая стоимость;
• Гигроскопичность [2].

Для более равномерного распределения кислородсодержащих высокооктановых компонентов по всей массе бензина предлагается вводить не отдельные оксигенаты, а их смеси (композиции) с разными температурами кипения. Это позволит улучшить эксплуатационные и экологические характеристики топлива.

Применение композиций так же позволит уменьшить себестоимость добавок. Например, для снижения себестоимости МТБЭ часто используется смесь МТБЭ с ТБС, которую называют фэтеролом. Характеристики фэтерола: ОЧи.м.=110, ОЧм.м.=100. Для достижения эффекта рекомендуется вводить его в бензин в количестве ≥ 10% по объему [2].

В ходе работы были исследованы влияния МТБЭ, н-бутанол, изопропанола и трет-бутанола в различных количествах на фракционный состав базового бензина. В качестве базового бензина для исследования был взят бензин с ОАО «АНХК» НПЗ марки АИ-80.

По результатам исследований установлено, что максимально увеличение ОЧ с минимальным изменением фракционного состава дает добавление: МТБЭ – 10%, н-бутанола – 5%, изопропанола – 5%, трет-бутанола – 1%.

Определение октанового числа проводилось на октанометре SHATOX SX-100K (рис. 1) в соответствии **с** ГОСТ 8226-82 – по исследовательскому методу и по ГОСТ 511-82 – моторный метод.

Рис. 1. Октанометр SHATOX SX-100K

Нами было принято решение приготовить композицию на основе МТБЭ, н-бутанол, изопропанола и трет-бутанола в соотношении соответственно 10:5:5:1. Проводились исследования влияния данной композиции, которая вводилась в базовый бензин в количествах 5%, 10% и 15%, на фракционный состав (рис. 2) и на октановое число (рис. 3).

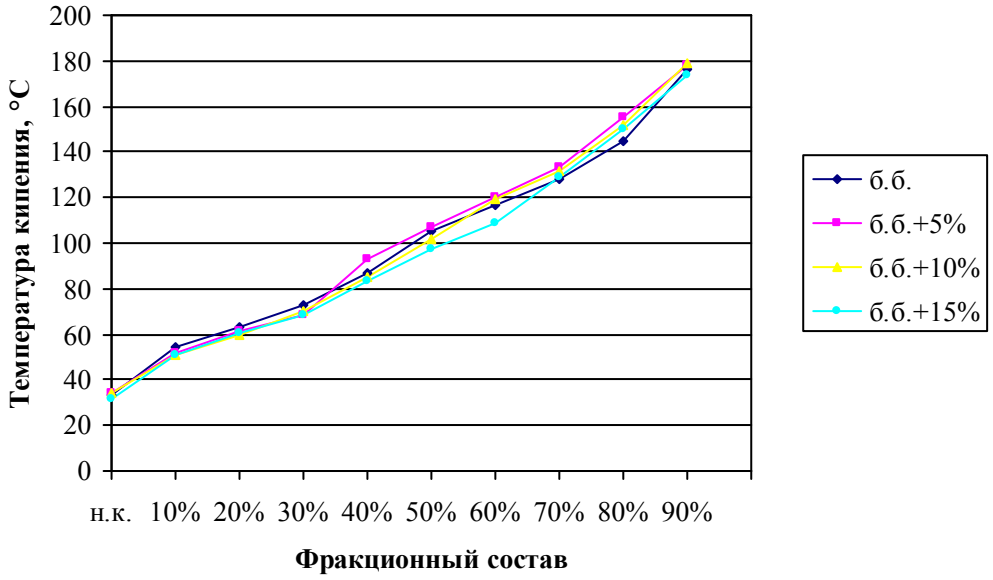


Рис. 2. Влияние композиции на фракционный состав бензина

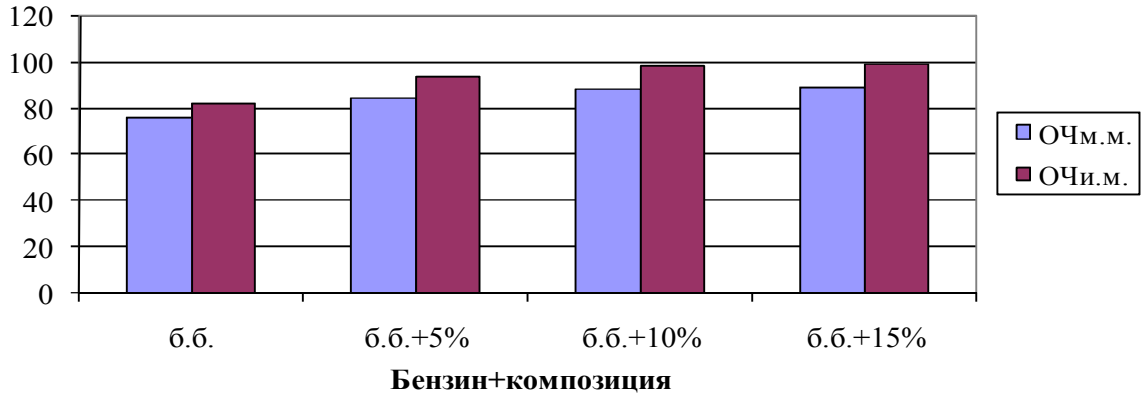


Рис. 3. Влияние композиции на октановое число бензина

Проведенные исследования показали, что введение композиции в количестве 10% практически не изменяет фракционный состав бензина, следовательно, ее введение не отразится на работе двигателя, и в тоже время позволит повысить ОЧ бензина на 16 пунктов по исследовательскому методу и на 12 пунктов – по моторному. Таким образом, введение предлагаемой композиции позволит повысить качество выпускаемого бензина

ЛИТЕРАТУРА

1. Синьчжоу Л. Оксигенаты – проблемы и перспективы прменения / Лю Синьчжоу, М.Н. Рахимов, А.Ф. Ахметов // Материалы III конгресса нефтегазопромышленников России: Нефтепереработка и нефтехимия проблемы и перспективы. Уфа: Изд-во ИП НПХ, 2001. - с. 118-119

2. Громова В.В. Технология производства и применения товарных продуктов переработки природных энергоносителей / В.В. Громова. – СПб.: Изд-во СПбГТИ, 2011. – 130 с.

3. Онойченко С.Н. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов / С.Н. Онойченко. – М.: Изд-во «Техника», 2003. – 64 с.

Mirzayev Sanjar Saidjonovich
Bukhara engineering-technological Institute

The hydrocarbon intermediates referred to in the previous chapter are produced by subjecting crude oils to various processing schemes. These include a primary distillation step to separate the crude oil complex mixture into simpler fractions. These fractions are primarily used as fuels. However, a small percentage of these streams are used as secondary raw materials or intermediates for obtaining olefins, diolefins, and aromatics for petrochemicals production. Further processing of these fractions may be required to change their chemical composition to the required products. These new products may also be used as fuels of improved qualities or as chemical feedstocks. For example, reforming a naphtha fraction catalytically produces a reformate rich in aromatics. The major use of the reformate is to supplement the gasoline pool due to its high octane rating. However, the reformate is also used to extract the aromatics for petrochemicals use. At this point, the production of intermediates for petrochemicals is not separable from the production of fuels. In this chapter, the production of hydrocarbon intermediates is discussed in conjunction with different crude oil processing schemes. These include physical separation techniques and chemical conversion processes. The production of olefins is also discussed in the last section.

PHYSICAL SEPARATION PROCESSES

Physical separation techniques separate a mixture such as a crude oil without changing the chemical characteristics of the components. The separation is based on differences of certain physical properties of the constituents such as the boiling and melting points, adsorption affinities on a certain solid, and diffusion through certain membranes.

The important physical separation processes, discussed here, are distillation, absorption, adsorption, and solvent extraction.

ATMOSPHERIC DISTILLATION

Atmospheric distillation separates the crude oil complex mixture into different fractions with relatively narrow boiling ranges. In general, separation of a mixture into fractions is based primarily on the difference in the boiling points of the components. In atmospheric distillation units, one or more fractionating columns are used.

Distilling a crude oil starts by preheating the feed by exchange with the hot product streams. The feed is further heated to about 320°C as it passes through the heater pipe (pipe still heater).

The hot feed enters the fractionator, which normally contains 30–50 fractionation trays. Steam is introduced at the bottom of the fractionator to strip off light components. The efficiency of separation is a function of the number of theoretical plates of the fractionating tower and the reflux ratio. Reflux is provided by condensing part of the tower overhead vapors. Reflux ratio is the ratio of vapors condensing back to the still to vapors condensing out of the still (distillate). The higher the reflux ratio, the better the separation of the mixture.

Products are withdrawn from the distillation tower as side streams, while the reflux is provided by returning a portion of the cooled vapors from the tower overhead condenser. Additional reflux could be obtained by returning part of the cold side stream products to the tower. In practice, the reflux ratio varies over a wide range according to the specific separations desired. From the overhead condenser, the uncondensed gases are separated, and the condensed light naphtha liquid is withdrawn to storage. Heavy naphtha, kerosine, and gas oil are withdrawn as side stream products. Table 1 shows the approximate boiling ranges for crude oil fractions. The residue (topped crude) is removed from the bottom of the distillation tower and may be used as a fuel oil. It may also be charged to a vacuum distillation unit, a catalytic cracking or steam cracking process. Figure 1 is a flow diagram for atmospheric and vacuum distillation units.

Table 1.

Approximate ASTM boiling point ranges for crude oil fractions

Fractions	Boiling range	
	°F	°C
Light naphtha	85–210	30–99
Heavy naphtha	190–400	88–204
Kerosine	340–520	171–271
Atmospheric gas oil	540–820	288–438
Vacuum gas oil	750–1,050	399–566
Vacuum residue	1,000+	538+

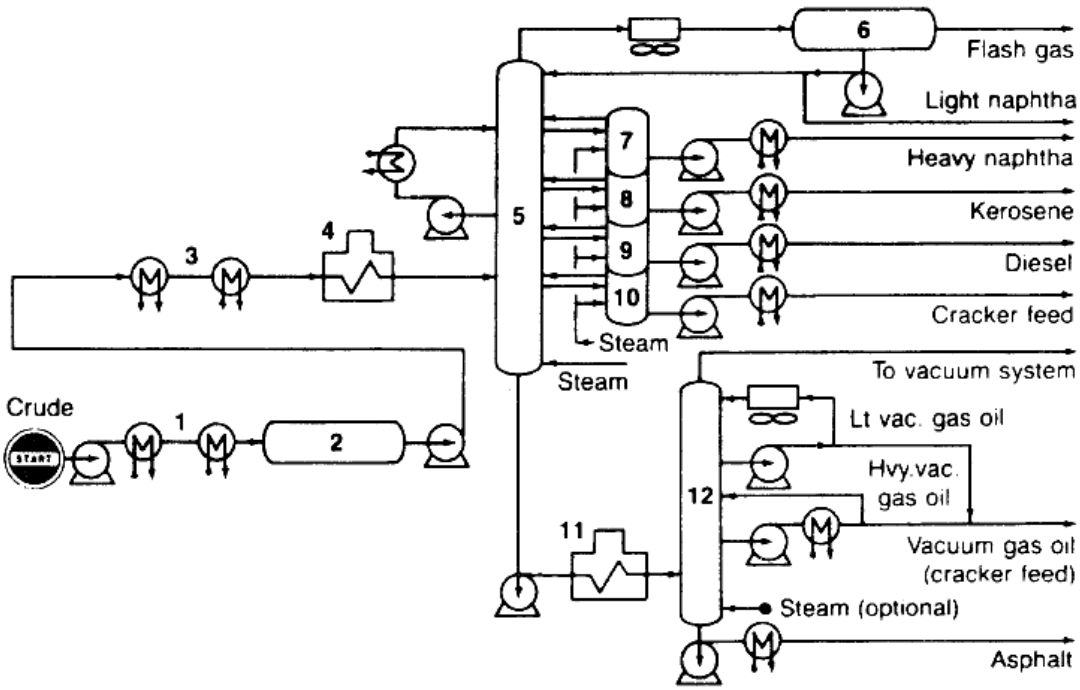


Figure 1.

Flow diagram of atmospheric and vacuum distillation units:
(1, 3) heat exchangers; (2) desalter, (3, 4) heater; (5) distillation column, (6) overhead condenser, (7–10) pump around streams, (11) vacuum distillation heater; (12) vacuum tower.

SOLVENT EXTRACTION [1]

Liquid solvents are used to extract either desirable or undesirable compounds from a liquid mixture. Solvent extraction processes use a liquid solvent that has a high solvolytic power for certain compounds in the feed mixture. For example, ethylene glycol has a greater affinity for aromatic hydrocarbons and extracts them preferentially from a reformate mixture (a liquid paraffinic and aromatic product from catalytic reforming). The raffinate, which is mainly paraffins, is freed from traces of ethylene glycol by distillation. Other solvents that could be used for this purpose are liquid sulfur dioxide and sulfolane (tetramethylene sulfone).

The sulfolane process is a versatile extractant for producing high purity BTX aromatics (benzene, toluene, and xylenes). It also extracts aromatics from kerosines to produce low-aromatic jet fuels.

On the other hand, liquid propane also has a high affinity for paraffinic hydrocarbons. Propane deasphalting removes asphaltic materials from heavy lube oil base stocks. These materials reduce the viscosity index of lube oils. In this process, liquid propane dissolves mainly paraffinic hydrocarbons and leaves out asphaltic materials. Higher extraction temperatures favor better separation of the asphaltic components. Deasphalted oil is stripped to recover propane, which is recycled.

Solvent extraction may also be used to reduce asphaltenes and metals from heavy fractions and residues before using them in catalytic cracking. The organic solvent separates the resids into demetallized oil with lower metal and asphaltene content than the feed, and asphalt with high metal content. Figure 2 shows the IFP deasphalting process and Table 2 shows the analysis of feed before and after solvent treatment.

Solvent extraction is used extensively in the petroleum refining industry. Each process uses its selective solvent, but, the basic principle is the same as above.

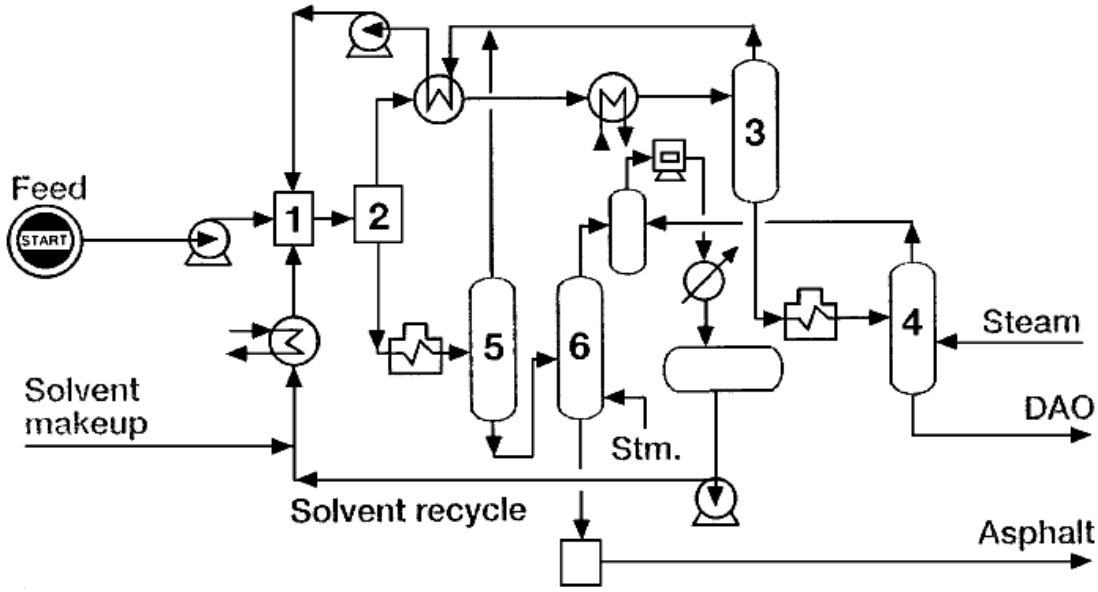


Figure 2.

The IFP deasphalting process: (1, 2) extractor, (3-6) solvent recovery towers.

Table 2.

Typical analysis of light Arabian vacuum resid before and after solvent treatment using once C_4 and another C_5 hydrocarbon solvent

	Feed	DAO	
Solvent	—	C_4	C_5
Yield, wt %	—	70.1	85.5
Sp. gr.	1.003	0.959	0.974
Visc., cSt 210°F	345	63	105
Conradson carbon, wt %	16.4	5.3	7.9
Asphaltenes (C_7 insol.), wt %	4.20	<0.05	<0.05
Ni, ppm	19	2.0	7.0
V, ppm	61	2.6	15.5
S, wt%	4.05	3.3	3.65
N_2, ppm	2,875	1,950	2,170

VACUUM DISTILLATION

Vacuum distillation increases the amount of the middle distillates and produces lubricating oil base stocks and asphalt. The feed to the unit is the residue from atmospheric distillation. In vacuum distillation, reduced pressures are applied to avoid cracking long-chain hydrocarbons present in the feed.

The feed is first preheated by exchange with the products, charged to the vacuum unit heater, and then passed to the vacuum tower in an atmosphere of superheated steam. Using superheated steam is important: it decreases the partial pressure of the hydrocarbons and reduces coke formation in the furnace tubes. Distillation normally occurs at a temperature range of 400–440°C and an absolute pressure of 25–40 mmHg. The top tower temperature is adjusted by refluxing part of the gas oil product (top product). The size (diameter) of the vacuum distillation tower is much larger than atmospheric towers because the volume of the vapor/unit-volume of the feed is much larger than in atmospheric distillation.

Products obtained as side streams are vacuum gas oil (VGO), lube oil base stocks, and asphalt. Asphalt may be used for paving roads or may be charged to a delayed coking unit.

ABSORPTION PROCESS

This process selectively removes a certain gas from a gas mixture using a liquid absorbent. In the refining industry, this process is used extensively to free the product gas streams from acid gases (mainly H_2S) either by using a physical or a chemical absorbent.

ADSORPTION PROCESS

Adsorption processes use a solid material (adsorbent) possessing a large surface area and the ability to selectively adsorb a gas or a liquid on its surface. Examples of adsorbents are silica (SiO_2), anhydrous alumina (Al_2O_3), and molecular sieves (crystalline silica/alumina). Adsorption processes may be used to remove acid gases from natural gas and gas streams. For example, molecular sieves are used to dehydrate natural gas and to reduce its acid gases.

Adsorption processes are also used to separate liquid mixtures. For example, molecular sieve 5A selectively adsorbs n-paraffins from a lowoctane naphtha fraction. Branched paraffins and aromatics in the mixture are not adsorbed on the solid surface. The collected fraction containing mainly aromatics and branched paraffins have a higher octane number than the feed. Desorbing n-paraffins is effected by displacement with another solvent or by using heat. The recovered n-paraffins in this range are good steam cracking feedstocks for olefin production. Adsorption of n-

paraffins (C_{10}-C_{14}) from a kerosine or a gas oil fraction can be achieved in a liquid or a vapor phase adsorption process. Normal paraffins in this range are important intermediates for alkylatingbenzene for synthetic detergents production. They are also good feedstocks for single-cell protein (SCP). The IsoSiv process is an isobaric, isothermal adsorption technique used to separate n-paraffins from gas oils. The operation conditions are approximately 370°C and 100 psi.[3] Desorption is achieved using npentane or n-hexane. The solvent is easily distilled from the heavier n-paraffins and then recycled.

REFERENCES

1. Mirzayev Sanjar Saidjonovich, Qodirova Nigora Djumaevna, Madaminov Ollobergan Erkinboyevich, *Crude oil processing and production of hydrocarbon intermediates solvent extraction*, Republican scientific-practical conference «Actual problems of chemical technology». Uzbekistan, Bukhara 2014

Мирзаев С.С.,
Кодирова Н.Д.,
Бухарский инженерно-технологический институт

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия), раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в ИК области, то есть в диапазоне длин волн от 10–6 до 10–3 м. В координатах интенсивность поглощенного излучения – длина волны (или волновое число) ИК спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому ИК спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений. Для регистрации спектров используют классические спектрофотометры и фурье-спектрометры. [1]

Инфракрасные спектры поглощения, отражения или рассеяния несут чрезвычайно богатую информацию о составе и свойствах пробы. Сопоставляя ИК спектр образца со спектрами известных веществ, можно идентифицировать неизвестное вещество, определить основной состав пищевых продуктов, полимеров, обнаружить примеси в атмосферном воздухе и газах, провести фракционный или структурно-групповой анализ. Методом корреляционного анализа по ИК спектру пробы также можно определить его физико-химические или биологические характеристики, например всхожесть семян, калорийность пищевых продуктов, размер гранул, плотность и т.д. [2]

В современных приборах ИК спектр определяется сканированием по сдвигу фаз между двумя частями разделенного светового пучка (Фурье спектрометрия). Этот метод дает значительный выигрыш в фотометрической точности и точности отсчета длины волны. [3]

Фурье спектрометры значительно выигрывают в фотометрической точности у дифракционных приборов. В дифракционных приборах на приемник попадает свет только в узком спектральном интервале, который попадает на выходную щель монохроматора. В Фурье спектрометрах на фотоприемник всегда поступает весь свет источника, и все спектральные линии регистрируются одновременно. Следовательно, возрастает соотношение сигнал/шум.

Метод ИК-спектроскопии основан на экстракции нефтепродуктов из пробы четыреххлористым углеродом или хладоном 113, очистке экстракта от полярных соединений методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия и последующей регистрации поглощения излучения в области спектра 2700–3200 см-1, обусловленного валентными колебаниями CH3 и CH2 групп алифатических и алициклических соединений и боковых цепей ароматических углеводородов, а также связей CH ароматических соединений.

Метод может быть реализован как в варианте регистрации спектра поглощения в указанной области с помощью традиционного или Фурье-спектрометра, так и более простом варианте, при котором используется анализатор, измеряющий интегральное поглощение излучения в области 2900–3000 см-1, в которой наблюдаются наиболее интенсивные полосы поглощения, соответствующие асимметричным валентным колебаниям групп CH3 и CH2.

Метод требует обязательной градуировки средства измерений с использованием стандартных образцов состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде. Используются стандартные образцы, приготовленные на основе так называемой трехкомпонентной смеси (37,5% гексадекана, 37,5% 2,2,4 – триметилпентана и 25% бензола по массе). Нижняя граница диапазона измерения – 0,05 мг/дм^3. Основное достоинство метода – слабая зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта, составляющего основу загрязнения пробы. [4]

Трудности, возникающие при использовании метода, связаны с мешающими влияниями липидов и других полярных соединений при их высоком содержании, при котором оказывается исчерпанной емкость

хроматографической колонки, используемой для очистки экстракта. Основной недостаток метода – его неэкологичность, обусловленная применяемыми высокотоксичными растворителями [5]

ЛИТЕРАТУРА

1. Фандеев Н.П., Кулаков М.В. Автоматизация и контрольно-иэмерительные приборы, 1976, №3, с. 14–116.
2. Березкин В.Г. и др. Газовая хроматография в нефтехимии. М., Наука, 1975. 271 с.
3. Tahar Aïfa Fourth International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry Volume 71, Issues 3–4, Pages 89–212,2010
4. Бур Х., Ван Аркель П. Инженер-нефтяник, 1972, №2, с. 86–92.
5. Price J.G.W.J. Chromatogr. Sci., 1971, v. 9, №12, p. 722–728.

Мирзаев С.С.,
Кодирова Н.Д.,
Бухарский инженерно-технологический институт

ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Анализ нефтепродуктов занимает один из основных сегментов применения атомной абсорбции в анализе веществ. Типичными образцами нефтепродуктов являются сырая нефть, топливо (бензин) смазочные масла (свежеприготовленные и отработанные).

Атомно-абсорбционный анализ (атомно-абсорбционная спектрометрия), метод количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения (абсорбции). Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают излучение в диапазоне 190–850 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбужденные энергетические состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют так называемые резонансные линии, характерные для данного элемента. Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера мерой концентрации элемента служит оптическая плотность $A = \lg(I_0/I)$, где I_0 и I- интенсивности излучения от источника соответственно до и после прохождения через поглощающий слой.

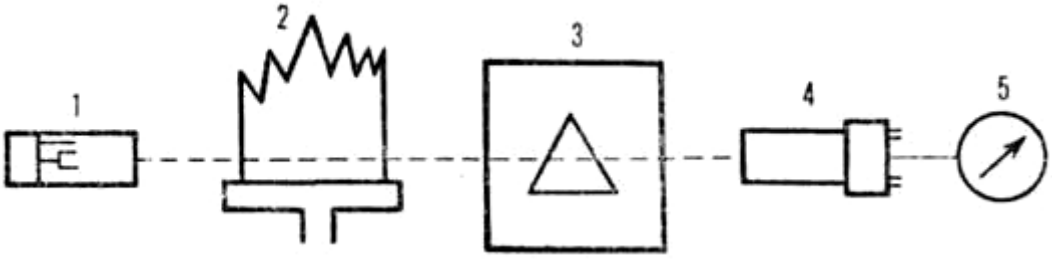


Рисунок 1:

Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра: 1-источник излучения; 2-пламя; 3-монохрома гор; 4-фотоумножитель; 5-регистрирующий или показывающий прибор.

Приборы для атомно-абсорбционного анализа – атомно-абсорбционные спектрометры – прецизионные высокоавтоматизированные устройства, обеспечивающие воспроизводимость условий измерений, автоматическое введение проб и регистрацию результатов измерения. В некоторые модели встроены микро ЭВМ. В качестве примера на рисунке приведена схема одного из спектрометров. Источником линейчатого излучения в спектрометрах чаще всего служат одноэлементные лампы с полым катодом, заполняемые неоном. Для определения некоторых легколетучих элементов (Cd, Zn, Se, Te и др.) удобнее пользоваться высокочастотными безэлектродными лампами.

Перевод анализируемого объекта в атомизированное состояние и формирование поглощающего слоя пара определенной и воспроизводимой формы осуществляется в атомизаторе – обычно в пламени или трубчатой печи. Наиб. часто используют пламя смесей ацетилена с воздухом (макс. температура 2000 °С) и ацетилена с N_2O (2700 °С). Горелку со щелевидным соплом длиной 50–100 мм и шириной 0,5–0,8 мм устанавливают вдоль оптической оси прибора для увеличения длины поглощающего слоя.

Трубчатые печи сопротивления изготавливают чаще всего из плотных сортов графита. Для исключения диффузии паров через стенки и увеличения долговечности графитовые трубки покрывают слоем газонепроницаемого пироуглерода. Максимальная температура нагрева достигает 3000 °С. Менее распространены тонкостенные трубчатые печи из тугоплавких металлов (W, Ta, Mo), кварца с нихромовым нагревателем. Для защиты графитовых и металлических печей от обгорания на воздухе их помещают в полугерметичные или герметичные камеры, через которые продувают инертный газ (Ar, N_2). Введение проб в поглощающую зону пламени или печи осуществляют разными приемами. Растворы распыляют (обычно в пламя) с помощью пневматических распылителей, реже – ультразвуковых. Первые проще и стабильнее в работе, хотя уступают последним в степени дисперсности образующегося аэрозоля. Лишь 5–15% наиболее мелких капель аэрозоля поступает в пламя, а остальная часть отсеивается в смесительной камере и выводится в сток. Максимальная концентрация твердого вещества в растворе обычно не превышает 1%. В противном случае происходит интенсивное отложение солей в сопле горелки.

Термическое испарение сухих остатков растворов – основной способ введения проб в трубчатые печи. При этом чаще всего пробы испаряют с внутренней поверхности печи; раствор пробы (объемом 5–50 мкл) вводят с помощью микропипетки через дозировочное отверстие в стенке трубки и высушивают при 100 °С. Однако пробы испаряются со стенок при непрерывном возрастании температуры поглощающего слоя, что обусловливает нестабильность результатов. Чтобы обеспечить постоянство температуры печи в момент испарения, пробу вводят в предварительно нагретую печь, используя угольный электрод (графитовую кювету) графитовый тигель (печь Вудриффа), металлический или графитовый зонд. Пробу можно испарять с платформы (графитового корытца), которую устанавливают в центре печи под дозировочным отверстием. В результате значительного отставания температуры платформы от температуры печи, нагреваемой со скоростью около 2000 К/с, испарение происходит при достижении печью практически постоянной температуры.

Для введения в пламя твердых веществ или сухих остатков растворов используют стержни, нити, лодочки, тигли из графита или тугоплавких металлов, помещаемые ниже оптической оси прибора, так что пары пробы поступают в поглощающую зону с потоком газов пламени. Графитовые испарители в ряде случаев дополнительно подогревают электрическим током. Для исключения механических потерь порошкообразных проб в процессе нагрева применяются испарители типа цилиндрических капсул, изготовленные из пористых сортов графита.

Иногда растворы проб подвергают в реакционном сосуде обработке в присутствии восстановителей, чаще всего NaBH4. При этом Hg, напр., отгоняется в элементном виде, As, Sb, Bi и других в виде гидридов, которые вносятся в атомизатор потоком инертного газа. Для монохроматизации излучения используют призмы или дифракционные решетки; при этом достигают разрешения от 0,04 до 0,4 нм.

При атомно-абсорбционном анализе необходимо исключить наложение излучения атомизатора на излучение источника света, учесть возможное изменение яркости последнего, спектральные помехи в атомизаторе, вызванные частичным рассеянием и поглощением света твердыми частицами и молекулами посторонних компонентов пробы. Для этого пользуются различными приемами, напр. модулируют излучение источника с частотой, на которую настраивают приемо – регистрирующее устройство, применяют двулучевую схему или оптическую схему с двумя источниками света (с дискретным и непрерывным спектрами). наиболее эффективна схема, основанная на зеемановском расщеплении и поляризации спектральных линий в атомизаторе. В этом случае через поглощающий слой пропускают свет, поляризованный перпендикулярно магнитному полю, что позволяет учесть неселективные спектральные помехи, достигающие значений A = 2, при измерении сигналов, которые в сотни раз слабее.

Достоинства атомно-абсорбционного анализа – простота, высокая селективность и малое влияние состава пробы на результаты анализа. Ограничения метода – невозможность одновременного определения нескольких элементов при использовании линейчатых источников излучения и, как правило, необходимость переведения проб в раствор.

Атомно-абсорбционный анализ применяют для определения около 70 элементов. Не определяют газы и некоторые другие неметаллы, резонансные линии которых лежат в вакуумной области спектра (длина волны меньше 190 нм). С применением графитовой печи невозможно определять Hf, Nb, Ta, W и Zr, образующие с углеродом труднолетучие карбиды. Пределы обнаружения большинства элементов в растворах при атомизации в пламени 1–100 мкг/л, в графитовой печи в 100–1000 раз ниже. Абсолютные пределы обнаружения в последнем случае составляют 0,1–100 пг. Относительное стандартное отклонение в оптимальных условиях измерений достигает 0,2–0,5% для пламени и 0,5–1,0% для печи. В автоматическом режиме работы пламенный спектрометр позволяет анализировать до 500 проб в час, а спектрометр с графитовой печью – до 30 проб. Оба варианта часто используют в сочетании с предварительным разделением и концентрированием экстракцией, дистилляцией, ионным обменом, хроматографией, что в ряде случаев позволяет косвенно определять некоторые неметаллы и органические соединения.

Методы атомно-абсорбционного анализа применяют также для измерения некоторых физических и физико-химических величин – коэффициент диффузии атомов в газах, температур газовой среды, теплот испарения элементов и других; для изучения спектров молекул, исследования процессов, связанных с испарением и диссоциацией соединений.

Определение примесей металлов и фосфора в нефтепродуктах осуществляется на методом пламенной атомной абсорбции или на оптических эмиссионных спектрометрах индуктивно-связанной плазмы. Основной проблемой при работе с пробами такого типа является необходимость их подготовки. Обычно это делается путем озоления матрицы и растворение полученного остатка в водно-кислотной смеси.

Мирзаев С.С.,
Кодирова Н.Д.,
Тиллоев Л.И.,
Бухарский инженерно-технологический институт

ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЧЕСТВА НЕФТИ

Задача обеспечения мирового уровня качества выпускаемой продукции становится для отечественных НПЗ все более актуальной. Сложность ее решения в значительной степени определяется качеством поступающего на переработку сырья. Следовательно, определение качества нефти, добываемой из различных месторождений, приобретает важное значение как для производителей, так и для потребителей нефти.

Для сырой нефти основными качественными характеристиками являются плотность, содержание серы и фракционный состав. По перечисленным физико-химическим свойствам нефть разделена на четыре типа.

Таблица 1

Классификация нефти, поставляемой для экспорта

Наименование показателя	Норма для типа			
	1	2	3	4
1. Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	≤ 850	≤ 870	≤ 890	≤ 895
2. Выход фракций, % объемных, не менее				
при температуре до 200 °С	≥ 25	≥ 21	≥ 21	≥ 19
при температуре до 300 °С	≥ 45	≥ 43	≥ 41	≥ 35
при температуре до 350 °С	≥ 55	≥ 53	≥ 50	≥ 48
3. Массовая доля серы, %, не более	≤ 0,6	≤ 1,8	≤ 2,5	≤ 3,5

Определение качества нефти

В плотностной модели качество нефти и, соответственно, ее стоимостные показатели связываются с плотностью и содержанием серы. Дистилляционная модель качество нефти и ее стоимость связывает с потенциалом светлых фракций нефти. Попытка привести качество отечественной нефти к мировым стандартам основными показателями, характеризующими потребительские свойства нефти, были предложены плотность и массовое содержание серы. Позже в качестве наиболее значительно влияющих на потребительские свойства нефти указаны следующие физико-химические свойства нефти:

- плотность нефти р;
- выход фракций при температурах до 200, 300 и 350 градусов;
- массовая доля серы S;
- концентрация хлористых солей С.

Плотность нефти в значительной степени зависит от количества содержащихся в ней асфальтосмолистых веществ, способствующих образованию стойких водонефтяных эмульсий, увеличивающих стоимость ее переработки. Выявляются и другие негативные последствия при переработке тяжелых смолистых нефтей. В частности, увеличение затрат при транспортировке и переработке такой нефти. Повышенное содержание серы в нефти приводит к интенсивной коррозии аппаратуры, необходимости защелачивания продуктов переработки, гидроочистке бензиновых фракций, «отравлению» катализаторов. А вот увеличение содержания светлых фракций, приводящее к снижению затрат при производстве топлив, повышает качество нефти. Концентрация хлористых солей отражает загрязнение нефти при разработке залежи, в процессе добычи. Определен комплексный показатель качества К для оценки товарной нефти. Поскольку нет аналогичного комплексного критерия для определения качества нефтей в залежах разных месторождений и нефтегазоносных провинций (НГП), в работе предпринята попытка использовать показатель К. При этом технологический показатель С принимается равным 100 мг/л. Рассматриваемая методика определения комплексного показателя качества нефти К предполагает расчет по формуле:

$$K = 0{,}04S + 0{,}00054C + 1{,}74p - 0{,}0087\Phi_{200} - 0{,}0056\Phi_{300} - 0{,}0049\Phi_{350}, \quad (1)$$

где:

S – содержание общей серы в нефти (%),

С – концентрация хлористых солей (мг/л),

р – плотность нефти (г/см3),

Φ_{200}, Φ_{300}, Φ_{350} – содержание фракций при температуре до 200, 300 и 350 °С соответственно (% объемный).

$$K_y = 0{,}0029S + 0{,}00039C + 2{,}696c - 1{,}003, \quad (2)$$

Отклонение комплексного показателя качества, полученного по уравнению (1), от единицы в сторону увеличения означает ухудшение качества нефти (удорожание ее переработки), в сторону уменьшения – улучшения качества нефти (удешевление ее переработки). Следовательно, критерий классификации нефти по комплексному показателю качества заключается в следующем:

– если К < 1 – нефть высокого качества;

– при К ≥ 1 – нефть низкого качества.

Комплексный показатель качества и его упрощенное значение.

Вычисления значений показателей качества К и K_y производились с помощью уравнений (1) и (3), где значения параметров р, S, Φ_{200}, Φ_{300} являются среднебассейновыми величинами в объемных единицах. При этом в (1) будем принимать величину С = 100 мг/л.

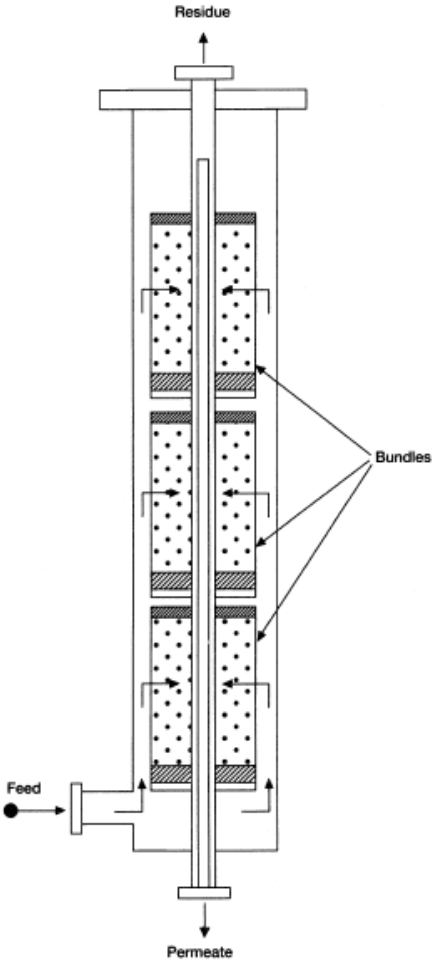
Средние значения для К и K_y равны 0,978 и 0,938 соответственно. Т.е. расчет по формуле (2) дает сдвиг значений по сравнению с расчетом по (1) в сторону уменьшения значений показателя качества, что соответствует повышению качества нефти. Границы доверительного интервала

К = 0,978 ± 0,090

для среднего значения К с доверительной вероятностью 0,95 определены от 0,888 до 1,068. Следовательно, среднее значение показателя $К_у$, равное 0,938, находится в пределах границ доверительного интервала (0,888 – 1,068) для среднего значения К, вычисленного по той же формуле (1).

Mirzayev Sanjar Saidjonovich
Khujjiyev Mamurjon Yangiboyevich
Rustamov Aziz Rustamovich
Bukhara engineering-technological Institute

ANALYSIS THE SUPER CLAUS PROCESS FOR PRODUCING SULFUR



Sulfur is a reactive, nonmetallic element naturally found in nature in a free or combined state. Large deposits of elemental sulfur are found in various parts of the world, with some of the largest being along the coastal plains of Louisiana. In its combined form, sulfur is naturally present in sulfide ores of metals such as iron, zinc, copper, and lead. It is also a constituent of natural gas and refinery gas streams in the form of hydrogen sulfide. Different processes have been developed for obtaining sulfur and sulfuric acid from these three sources.

The Frasch process, developed in 1894, produces sulfur from underground deposits.

Smelting iron ores produces large amounts of sulfur dioxide, which is catalytically oxidized to sulfur trioxide for sulfuric acid production. This process is declining due to pollution control measures and the presence of some impurities in the product acid.

Currently, sulfur is mainly produced by the partial oxidation of hydrogen sulfide through the Claus process. The major sources of hydrogen sulfide are natural gas and petroleum refinery streams treatment operations. It has been estimated that 90–95% of the world's recovered sulfur is produced through the Claus process. Typical sulfur recovery ranges from 90% for a lean acid gas feed to 97% for a rich acid gas feed.

USES OF SULFUR

The most important use of sulfur is for sulfuric acid production. Other uses range from dusting powder for roses to rubber vulcanization to sulfurasphalt pavements. Flower sulfur is used in match production and in certain pharmaceuticals. Sulfur is also an additive in high pressure lubricants.

Sulfur can replace 30–50% of the asphalt in the blends used for road construction. Road surfaces made from asphalt-sulfur blends have nearly double the strength of conventional pavement, and it has been claimed that such roads are more resistant to climatic conditions. The impregnation of concrete with molten sulfur is another potential large sulfur use. Concretes impregnated with sulfur have better tensile strength and corrosion resistance than conventional concretes. Sulfur is also used to produce phosphorous pentasulfide, a precursor for zinc dithiophosphates used as corrosion inhibitors.

Sulfur reacts with nitrogen to form polymeric sulfur nitrides (SNx) or polythiazyls. These polymers were found to have the optical and electrical properties of metals.

Figure 1. Permeator for gas separation.

THE CLAUS PROCESS

This process includes two main sections: the burner section with a reaction chamber that does not have a catalyst, and a Claus reactor section. In the burner section, part of the feed containing hydrogen sulfide and some hydrocarbons is burned with a limited amount of air. The two main reactions that occur in this section are the complete oxidation of part of the hydrogen sulfide (feed) to sulfur dioxide and water and the partial oxidation of another part of the hydrogen sulfide to sulfur. The two reactions are exothermic:

$H_2S + {}^3/_2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$ $\Delta H = -519$ to -577 KJ

$3H_2S + {}^3/_2O_2 \rightarrow {}^3/_x S_x + 3H_2O$ $\Delta H = -607$ to -724 KJ

In the second section, unconverted hydrogen sulfide reacts with the produced sulfur dioxide over a bauxite catalyst in the Claus reactor. Normally more than one reactor is available. In the Super-Claus process (Figure 2), three reactors are used.9 The last reactor contains a selective oxidation catalyst of high efficiency. The reaction is slightly exothermic:

$2H_2S + SO_2 \rightarrow {}^3/_x S_x + 2H_2O$ $\Delta H = -88$ to -146 KJ

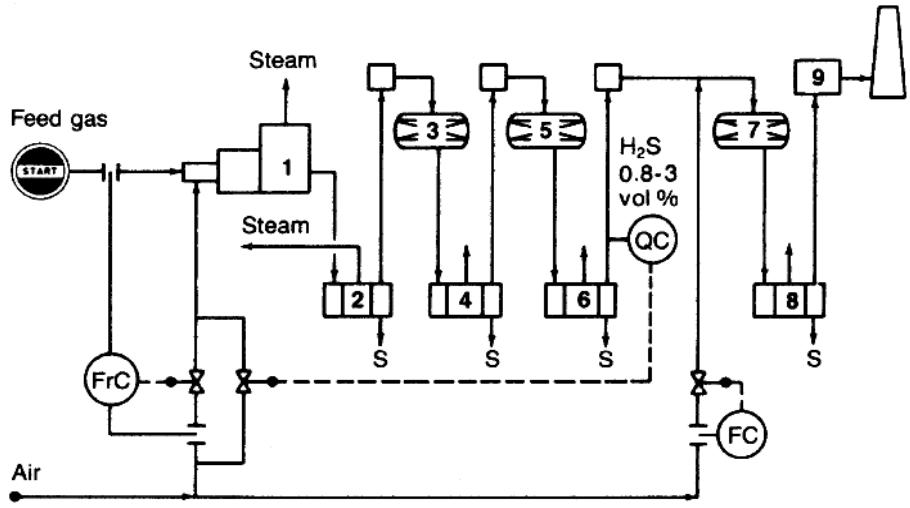


Figure 2.

The Super Claus process for producing sulfur: (1) main burner, (2, 4, 6, 8) condensers, (3, 5) Claus reactors, (7) reactor with selective oxidation catalyst.

After each reaction stage, sulfur is removed by condensation so that it does not collect on the catalyst. The temperature in the catalytic converter should be kept over the dew point of sulfur to prevent condensation on the catalyst surface, which reduces activity.

Due to the presence of hydrocarbons in the gas feed to the burner section, some undesirable reactions occur, such as the formation of carbon disulfide (CS_2) and carbonyl sulfide (COS). A good catalyst has a high activity toward H_2S conversion to sulfur and a reconversion of COS and CS_2 to sulfur and carbon oxides. Mercaptans in the acid gas feed results in an increase in the air demand. For example, approximately 5–13% increase in the air required is anticipated if about 2 mol% mercaptans are present. The increase in the air requirement is essentially a function of the type of mercaptans present. The oxidation of mercaptans could be represented as:

$CH_3SH + 3O_2 \rightarrow SO_2 + CO_2 + 2H_2O$

$C_2H_5SH + {}^{9}/_{2}O_2 \rightarrow SO_2 + 2CO_2 + 3H_2O$

Sulfur dioxide is then reduced in the Claus reactor to elemental sulfur.

Морозов А.Ю.,
Каратун О.Н.,
ООО «Газпром добыча Астрахань»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Среди проблем современного развития топливно-энергетического комплекса особое значение имеет направление по углублению переработки нефти. В связи с этим особенно велико значение снижения нагрузки на минерально-сырьевую базу, так как поддержание высоких темпов выработки и переработки низкомолекулярных олефинов с ориентацией на использование конкретного вида сырья одного вида увеличивает нагрузку на конкретный сырьевой источник.

В середине XX века процесс пиролиза базировался на переработке избытка нефтяных фракций, большую часть из которых занимали различные бензиновые фракции. При общем росте потребления бензина как моторного топлива, и соответственно, снижении количества фракций, идущих на пиролиз, одной из задач стоит поиск решений, позволяющих получать более высокие выходы целевых олефинов при пиролизе при незначительном изменении технологии.

Этилен занимает первое место по объему производства среди базовых полупродуктов нефтехимического синтеза. Динамика мировых мощностей по выработке этилена показывают постоянный рост (млн. т/год): 1985г. – 48,0, 1997г. – 55,0, 1989г. – 58,5, 1991г. – 61,0, 1995 г. – 79,6, 1999г. – 92,7, 2001г. – 100,6, 2003г. – 109,2, 2005г. – 112,9, 2007г. – 119,6, 2008г. – 126,7, 2012г. - 150.

В 2011 году в России было произведено 4,6 млн. тонн олефинов. В соответствии с Планом развития газо- и нефтепереработки до 2030г. планируется активное строительство и расширение пиролизных мощностей (а не только реконструкция действующих установок, как это было в конце XX века) в 4,8 раза по этилену на базе реализации крупных инвестиционных проектов по переработке легких углеводородов (этан, сжиженные газы и нафта).

Пропилен на нефтеперерабатывающих заводах получается в качестве побочного продукта процесса каталитического крекинга и совместно с этиленом в ходе пиролиза бензиновых фракций, газойля и сжиженных

газов. Динамика производства пропилена выглядит следующим образом (млн. т/год): 2001г. – 51,5, 2003г. – 57,3, 2005г. – 64,0, 2007г. – 70, 2011г. – 90.

В настоящее время в промышленности широко распространен пиролиз в трубчатых печах. Несмотря на реализацию путей совершенствования данного процесса, включая изменение конструкции змеевика печи, в целом возможности этого процесса ограничены. Расширение исходной сырьевой базы с возможным сокращением удельного расхода сырья, а также всех теплоэнергетических и материальных затрат, приводит к разработке новых модификаций процесса пиролиза. К числу таких процессов относятся:

- пиролиз на гетерогенных катализаторах;
- пиролиз с инициирующими добавками.

Также основным направлением идет поиск способов снижающих коксообразование в процессе пиролиза.

Самым перспективных направлений осуществления дальнейшего совершенствования процесса является применение каталитических систем. Катализаторы позволяют перерабатывать легкое и тяжелое сырья с повышенным выходом ценных газообразных непредельных углеводородов, при одновременном снижении выходов кокса. Кроме того, катализаторы оказывают влияние и на состав жидких продуктов пиролиза, позволяя увеличивать выход ценных ароматических углеводородов.

В качестве исходного сырья для процесса пиролиза использовалась бензиновая фракция Астраханского газоконденсатного месторождения, дающая высокие выходы непредельных углеводородов при пиролизе [1-4].

В качестве основы катализаторов процесса был использован цеолит семейства пентасилов типа ЦВН. Исходный цеолит подвергался формовке с оксидом алюминия. Для приготовления катализаторов также использовался фторид стронция различной концентрации. В таблице 1 приведены характеристики катализаторов.

Таблица 1

Характеристика катализаторов

№ катализатора	Содержание цеолита, % масс.	Пропитка, % SrF_2
1	40	0,0
2	40	1,0
3	40	2,5
4	40	5,0

Исследования проводились на лабораторной проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 600-800 ^{o}C, разбавление водяным паром 60 % мас. Продолжительность опытов 30 мин. В реактор загружался катализатор объемом 10 см^3. Анализ газообразной фазы осуществляли хроматографическим методом. Результаты пиролиза бензиновой фракции на цеолитсодержащих катализаторах в присутствии фторида стронция представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты пиролиза бензиновой фракции

Выход продуктов, %(масс.)	**Температура опыта, °C**				
	600	**650**	**700**	**750**	**800**
1 катализатор					
Выход суммы непредельных углеводородов, в т.ч.	42,8	50,9	44,9	44,8	41,7
этилен	16,0	22,2	23,2	25,5	29,0
пропилен	20,9	22,7	17,4	13,2	9,7
2 катализатор					
Выход суммы непредельных углеводородов, в т.ч.	23,9	28,3	38,5	55,6	55,8
этилен	6,4	8,6	13,5	22,7	29,0
пропилен	13,4	15,6	20,1	24,5	18,4
3 катализатор					
Выход суммы непредельных углеводородов, в т.ч.	29,3	34,6	53,9	55,9	61,4
этилен	7,0	9,3	19,6	25,9	32,2
пропилен	17,3	18,9	26,2	23,5	20,7
4 катализатор					
Выход суммы непредельных углеводородов, в т.ч.	24,7	34,2	48,9	53,4	55,0
этилен	7,2	11,2	19,0	23,7	28,9
пропилен	12,2	17,6	23,5	22,1	17,8

Выход этилена в области температур 600-650 оС выше на катализаторе, содержащем

5 % Sr. При дальнейшем подъеме температуры выход этилена становился больше на катализаторе, в составе которого 2,5 % Sr и достигал максимума при 800 ^{o}C (32,2 % мас.).

Выход пропилена при температурах 600-700 ^{o}C выше на катализаторе, содержащем 2,5 % Sr. Максимальное значение выхода было равно 26,2 % мас. при 700 ^{o}C. Дальнейшее увеличение температуры приводило к снижению выхода, но при 800 ^{o}C на катализаторе, в составе которого 2,5 % Sr, выход максимален (20,7 %) по сравнению с другими катализаторами.

Максимальный выход непредельных углеводородов наблюдался на катализаторе, содержащем 2,5 % SrF_2, и достигал максимума при температуре 800 ^{o}C (61,4 % мас.).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что катализатор, содержащий 2,5 % SrF_2, является наиболее активным и селективным в плане превращения бензиновой фракции в целевые непредельные углеводороды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов, А. Ю. Получение непредельных углеводородов из бензиновой фракции, вырабатываемой на ГПЗ ООО «Газпром добыча Астрахань» / А. Ю. Морозов, О. Н. Каратун // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. – № 8. – С. 49-50.

2. Каратун, О. Н. Влияние технологических параметров на процесс пиролиза бензиновой фракции астраханского газового конденсата / О. Н. Каратун, А. Ю. Морозов // Транспорт и подземное хранение газа. – 2010. – № 2. – С. 12-15.

3. Морозов, А. Ю. Использование бензиновой фракции ГПЗ ООО «Газпром добыча Астрахань» для получения непредельных углеводородов / А. Ю. Морозов // Новые технологий в газовой отрасли: опыт и преемственность : тез. докл. IV науч.-практич. молодежной конф. (18–19 октября 2012 г.). – М. : Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – С. 61.

4. Морозов, А. Ю. Получение непредельных углеводородов из бензиновой фракции ГПЗ ООО «Газпром добыча Астрахань» / А. Ю. Морозов, О. Н. Каратун // Инновации молодежи – потенциал развития нефтегазовой отрасли : сб. тез. докл. V Открытой науч.-технич. конф. молодых специалистов и работников (15–19 апреля 2013 г.). – Астрахань : Март, 2013. – С. 91-92.

Муродов М.Н.,
Рузиев Ж.И.,
Бухарский инженерно-технологический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО ПРОВЕДЕНИЯ КАПИТАЛЬНОГО РЕМОНТА ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СКВАЖИН

Одной из наиболее востребованных услуг в нефтедобывающей и газодобывающей промышленности является КРС или, как расшифровывается эта аббревиатура, капитальный ремонт скважин. В список работ, которые подразумевает капитальный ремонт скважин, входит проведение ремонтно-изоляционных работ, устранение негерметичности эксплуатационной колонны, устранение аварий, допущенных в процессе эксплуатации и ремонта скважин, приобщение пластов и перевод на другие горизонты.

Тщательно соблюдаемая технология капитального ремонта скважин позволяет проводить комплекс подземных работ по восстановлению рабочего состояния скважин с использованием технических элементов бурения. Также КРС включает в себя работы по исследованию скважин, перевод скважин в другую категорию, ввод в эксплуатацию и ремонт нагнетательных скважин, консервацию и расконсервацию, ликвидацию и другие работы, например, освоение, подготовка и промывка скважин.

К капитальным ремонтам и приравненным к ним работам по повышению нефтеотдачи пластов относятся:

- ремонтно-изоляционные (шифр КР-1);
- устранение негерметичности эксплуатационной колонны (КР-2);
- устранение аварий, допущенных в процессе эксплуатации или ремонта (КР-3);
- переход на другие горизонты и приобщение пластов (КР-4);
- внедрение и ремонт установок типа ОРЭ, ОРЗ и пакеров - отсекателей (КР-5).

Шифром КР-6 обозначается комплекс подземных работ, связанных с бурением, КР-7 – с обработкой призабойной зоны, КР-8 – исследование скважин, далее идет перевод скважин на использование по другому назначению (КР-9), ввод в эксплуатацию и ремонт нагнетательных скважин (КР-10) и, наконец, консервация и расконцервация скважин (КР-11). Завершают классификатор прочие виды работ, обозначаемые как КР-12.

К ремонтно-изоляционным (КР-1) относятся следующие виды работ и, соответственно, технико-технологические требования к сдаче: отключение отдельных обводненных интервалов пласта, цель которого – выполнив запланированный объем работ, снизить обводненность продукции; отключение отдельных пластов, предусматривающее после сдачи отсутствие приемистости или притока в отключенном пласте либо из отключенного пласта.

В этот раздел входит также исправление негерметичности цементного кольца, что должно служить снижению обводненности продукции при сокращении или увеличении дебита скважины. Правда, подтвердить, что эта цель достигнута, придется промыслово-геофизическими исследованиями.

Ими же подтверждается и отсутствие нефтегазопроявлений на поверхности, достигнутое в ходе наращивания цементного кольца за эксплуатационной, промежуточной колонками и кондуктором.

Результаты следующих трех видов работ подтверждаются лишь при гидроиспытаниях. Негерметичность эксплуатационной колонны возможно устранить тампонированием, установкой пластыря и спуском дополнительной обсадной колонны меньшего диаметра. Напомним, что эти виды работ шифруются кодом КР-2.

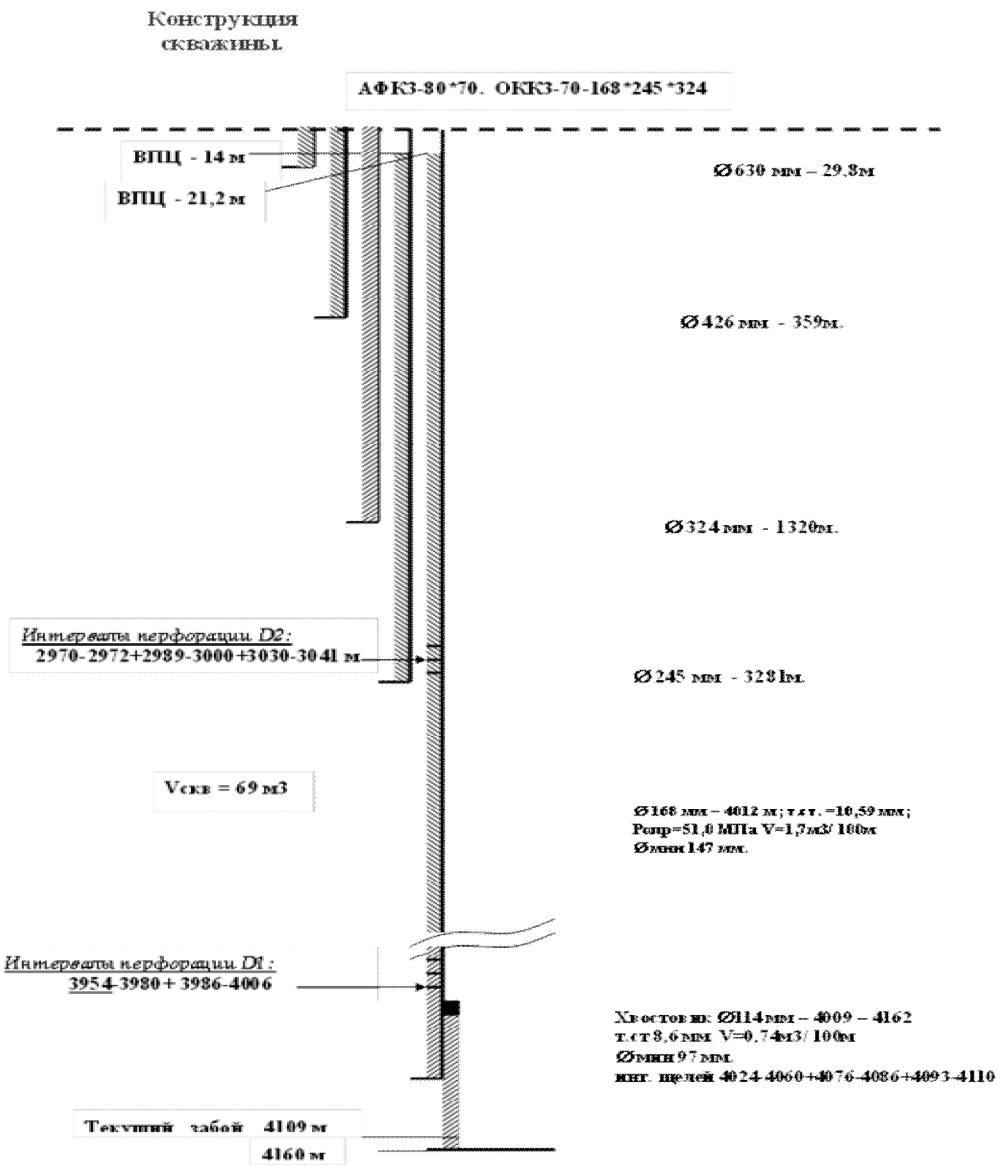
Прохождением шаблона до необходимой глубины, а также герметичностью колонны в интервале работ фрезером характеризуется выполнение заданий по извлечению оборудования из скважины после аварий, допущенных в процессе эксплуатации; очистке забоя ствола скважины от металлических предметов; прочих работ по ликвидации аварий, допущенных при эксплуатации, а также ликвидации аварий, случившихся во время ремонта скважин.

Шифр КР-4 обозначает работы, направленные на увеличение дебита скважин. К ним относятся переход на другие горизонты и приобщение пластов.

Герметичность пакера, увеличение дебита нефти и увеличение или сокращение объемов закачки воды достигаются за счет работ под шифром КР-5. К ним относятся внедрение и ремонт установок типа ОРЭ, ОРЗ, а также пакеров- отсекателей. Зарезка двух стволов скважин, бурение цементного стакана, бурение и оборудование шифров и артезианских скважин также служат повышению производительности. Контроль здесь может заключаться лишь в том, чтобы был выполнен весь необходимый объем работ (шифр-КР-6).

Увеличения продуктивности нефтяных и приемистости нагнетательных скважин можно добиться с помощью т.н. обработки призабойной зоны. Имеются в виду кислотная, виброобработка, термообработка, промывка растворителями, промывка растворителем ПАВ, обработка термогазохимическими методами (ТГХВ, ПГД и так далее).

В этом комплексе немаловажную роль играют гидроразрыв пласта, проведение ГПП, а также дополнительная перфорация и торпедирование ранее простреленных интервалов и прочие виды обработки призабойной зоны.



ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Блажевич, В. Г. Уметбаев. Справочник мастера по капитальному ремонту скважин.— М.: Недра, 1985, 208 с.
2. Лаврушко П.Н., Подземный ремонт скважин, М., 1961.
3. Аветисов А.Г., Кошелев А.Н., Крылов В.И. Ремонтно-изоляционные работы при бурении нефтяных и газовых скважин.-М.: Недра, 1981.-200 с.

Муродов М.Н.,
Рузиев Ж.И.,
Бухарский инженерно-технологический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИИ ФРАКЦИИ C_{2-4} В РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ОТ «ПЛАСТОВОГО» ДАВЛЕНИЯ

В отличие от чисто газовых месторождений газоконденсатные разрабатываются для получения не только газа, но и высокомолекулярных компонентов — газового конденсата, ценнейшего сырья нефтехимического производства. Нередко конденсат является основным целевым сырьем. Поэтому режимы разработки газоконденсатных месторождений следует оценивать как способы добычи и газа, и — особенно — конденсата.

Газоконденсатные залежи в их начальном — на момент открытия — состоянии характеризуются высокими пластовыми давлениями, достигающими обычно нескольких десятков мегапаскалей. Встречаются залежи с относительно низкими (8—10) и очень высокими (до 150— 180 МПа) начальными пластовыми давлениями. Основные запасы углеводородов в залежах газоконденсатного типа приурочены к объектам с начальными пластовыми давлениями 30 — 60 МПа. В отечественной газопромысловой практике разработка

газоконденсатных месторождений осуществлялась до недавнего времени на режиме использования только естественной энергии пласта. Такой режим («истощения») требует для своей реализации минимальных капитальных вложений и относительно умеренных текущих материальных и финансовых затрат. В истории разработки газоконденсатного месторождения, как и при разработке чисто газового, происходит последовательная смена нескольких характерных периодов: освоения и пробной эксплуатации; нарастающей, максимальной, падающей добычи; завершающий период. В отличие от разработки чисто газовой залежи в данном случае приходится иметь дело с продукцией, постоянно изменяющей свой состав. Это связано с явлениями ретроградной конденсации пластовой углеводородной смеси при снижении пластового давления. Высокомолекулярные углеводородные компоненты смеси после снижения давления в залежи ниже давления начала конденсации $p_{нк}$ переходят в жидкую фазу, которая остается неподвижной практически на всем протяжении разработки месторождения в силу низкой фазовой насыщенности (не более 12—15% объема пор), намного меньшей порога гидродинамической подвижности (40 — 60 %).

Рассмотрим особенности углеводородоотдачи истощаемого газокон-денсатного пласта, пористая среда которого является "сухой", то есть не содержит связанную воду. Данный случай имеет не только теоретическое, но и практическое значение, поскольку содержание связанной воды во многих газоконденсатных залежах весьма незначительно (единицы процентов объема пор). Целесообразность проведения экспериментов без связанной воды, обусловлена также необходимостью оценить влияние пористой среды на массообменные процессы при сравнении результатов с данными, полученными на бомбе PVT.

Отдельные результаты сравнения динамики состава продукции истощаемого пласта и некоторых параметров добываемой смеси для моделей пласта с различной проницаемостью (сосуд PVT-соотношений можно условно рассматривать как образец пористой среды с весьма высокой проницаемостью, например, 10^{-10}—10^{-11}м^2). Из сравнения графиков следует, что с уменьшением проницаемости от 10^{-10} — 10^{-11} м^2 до 64.10^{-15}м^2 и далее до $9{,}1\text{-}10^{-15}$ м^2 происходит снижение давления максимальной конденсации компонентов пластовой смеси. Особенно это проявилось у низкомолекулярных компонентов.

Для исследования типичных, но сравнительно "легких" газоконденсатных смесей (молекулярная масса фракции C_{5+} в смеси исходного состава равна 115 г/моль) наблюдается интенсивный рост содержания в продукции компонентов C_{2+} после снижения пластового давления ниже давления максимальной конденсации, причем вне зависимости от испарения конденсатогазовый фактор продукции после снижения давления ниже давления максимальной конденсации вновь возрастает, достигая вдвое больших, чем при давлении максимальной конденсации, значений к концу отбора пластовой смеси (p=1 МПа). КГФ растет за счет компонентов C_5 и C_7; декан (C_{10}) практически не испаряется. При этом молекулярная масса фракции C_5+ почти монотонно снижается во всей области давлений, от $p_{рнк}$ до p =1 МПа.

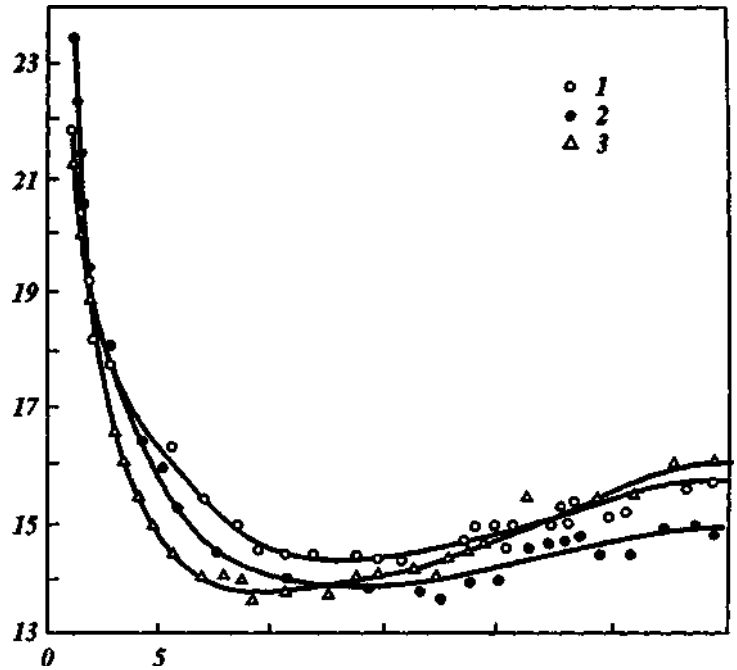


Рис.2.
Зависимость содержания фракции $C_{2\text{-}4}$ в равновесной газовой фазе от «пластового» давления:

1 – сосуд PVT-соотношений; пористая среда без связной воды с проницаемостью:

2 – $64\cdot10^{-15}$ м^2

3 – $9{,}1\cdot10^{-15}$ м^2

Если поведение кривой "содержание фракции $C_{2\text{-}4}$, % как функции пластового давления" аналогично поведению соответствующей кривой для фракции C_5+ (график КГФ), то и зависимость молекулярной массы фракции $C_{2\text{-}4}$ также аналогична этим двум кривым; в области давлений ниже давления максимальной конденсации молекулярная масса $C_{2\text{-}4}$ вновь увеличивается, в отличие от этого параметра для стабильного конденсата.

Сопоставление результатов экспериментов на физических моделях пласта с бомбовыми данными показывает, что пористая среда в обследованном диапазоне не препятствует процессу нормального испарения выпавшего конденсата, хотя некоторые детали массообменных процессов в пустотелом сосуде PVT-соотношений и в пористой среде, естественно, различаются. Так, представляет интерес область давлений от 8—10 до 13 — 15 МПа. Здесь заметно нарушается монотонный характер уменьшения молекулярной массы стабильного конденсата (фракция C_{5+}), что обусловливается вступлением в область максимальной конденсации фракции промежуточных углеводородов. По-видимому, смещение равновесия для этих углеводородов в сторону (нормального) испарения оказывает влияние на конденсацию легкой части фракции C_{5+}, близкой по

химическому составу к промежуточным углеводородам: конденсация C_{5+} заметно затормаживается, причем более заметно в пористой среде с меньшей проницаемостью, по сравнению с сосудом PVT-соотношений.

Рассмотрим особенности углеводородоотдачи истощаемых газоконденсатных пластов, различающихся коллекторскими свойствами (проницаемостью), пористая среда которых содержала связанную воду в количестве 10% объема пор. В данном случае сосуд PVT не рассматривается, сравниваются лишь эксперименты с частично водонасыщенными пористыми средами, различающимися проницаемостью (64-10 $^{-15}$м^2 — эксперимент №3а; 9,1-10 $^{-15}$ м^2 — эксперимент №4а).

Анализ результатов показал, что зависимости состава продукции и ее параметров от давления близки к тем, что характеризуют процесс истощения сухой пористой среды. Известно, что связанная вода, как правило, занимает наиболее мелкие поры, "выключая" их таким образом из процесса фильтрации и ухудшая сорбционные свойства коллектора. Поэтому присутствие воды в определенной степени сгладило различия между пористыми средами с большей и меньшей проницаемостями. Тем не менее и в этом случае для более проницаемой пористой среды зависимость содержания, в частности, углеводородов C_{2-4} в продукции от текущего давления в "пласте" расположена несколько выше.

Графики зависимости молекулярных масс фракций от текущего пластового давления также аналогичны тем, что получены на "сухих" пористых средах.

Результаты экспериментов 4 и 36, выполненных на тех же моделях пласта, но при более высоком содержании связанной воды в их пористых средах (30 % объема пор), в данной работе не приведены, так как они в значительной мере аналогичны результатам исследований на "сухих" моделях.

Повышенное содержание связанной воды лишь еще больше сглаживает различия между пористыми средами с большей и меньшей проницаемостями.

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

Процесс глубокого истощения газоконденсатной системы типа вуктыльской до давления порядка 1 МПа, моделируемый как в сосуде PVT-соотношений, так и в пористых средах с различной проницаемостью и водонасыщенностью, начиная с давления максимальной конденсации (т. е. при P = 5 — 7 МПа), характеризуется наличием области нормального испарения для компонентов от C_5 до C_8 — C_9.

Компоненты жидкой фазы пластовой смеси в процесс нормального испарения вовлекаются тем активнее, чем ниже их молекулярная масса.

Муродов М.Н.,
Рузиев Ж.И.,
Бухарский инженерно-технологический институт

ИССЛЕДОВАНИЯ САЙКЛИНГ – ПРОЦЕССА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ УВЕЛИЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА КОНДЕНСАТООТДАЧИ

Увеличение коэффициента конденсатоотдачи, а нередко и газоотдачи при разработке газоконденсатных месторождений может быть достигнуто путем возврата в пласт в течение определенного периода времени добытого газа, из которого предварительно извлечены компоненты C_{2+} или C_{3+}. Такой режим разработки, обеспечивающий отбор пластового газа с начальным высоким или слабо уменьшающимся содержанием конденсата (благодаря поддержанию давления) получил название сайклинг-процесса. Впервые применять его начали в конце 30-х годов, в годы второй мировой войны, когда резко возросла потребность в жидких углеводородах как сырье для производства моторных топлив, а потребность в углеводородном газе, напротив, несколько уменьшилась. В 1944 г. в США функционировали 37 установок для осуществления сайклинг-процесса при общем количестве разрабатываемых газоконденсатных месторождений 224. Обратная закачка «отбензиненного» газа применялась в тот период времени не только в США, но и в Канаде и ряде других газодобывающих стран, причем даже на таких газоконденсатных месторождениях, начальное содержание конденсата в газе которых составляло всего 150—180 г/м^3. По окончании войны вследствие заметного изменения структуры потребления углеводородов и соответствующей динамики цен на жидкие и газообразные углеводороды объемы обратно нагнетаемого в пласт газа резко снизились. Удовлетворительные технико-экономические показатели при реализации сайклинг-процесса стали получать только на ГКМ с начальным содержанием конденсата в газе не ниже 250 — 300 г/м^3. Основной упор делался на реализацию вариантов частичного сайклинг-процесса, когда объем возвращаемого в пласт газа меньше объема газа, отбираемого из пласта. Одновременно значительно возросла доля нагнетаемых в пласт неуглеводородных газов. В целом, однако, количество объектов, на которых применялся сайклинг-процесс, очень сильно уменьшилось. Тем не менее часть газоконденсатных месторождений США, Канады, некоторых других стран разрабатывались и продолжают разрабатываться в режиме обратного нагнетания газа. Накопленный опыт применения сайклинг-процесса в различных условиях и на месторождениях с разными геолого-промысловыми характеристиками потребовал более глубокого обоснования каждого проекта разработки, предусматривавшего возврат в пласт газа. Стала очевидной необходимость тщательного изучения характера неоднородности пласта — потенциального объекта нагнетания сухого газа. С другой стороны, исследования ВНИИГАЗа доказали, что, во-первых, частичный сайклинг-процесс при низких пластовых давлениях может по своим показателям не

уступать процессу при высоких, близких к начальному, давлениях, а во-вторых, можно повысить эффективность процесса, если учитывать состав пластовой смеси. Речь идет о целесообразности использования влияния промежуточных углеводородов (этан-пропан-бутановой фракции) на испаряемость ретроградного конденсата в газовую фазу в послепрорывный период. При этом было показано, что испарение ретроградного конденсата — весьма длительнцй процесс, и в течение многих лет после прорыва закачанного газа воз-моЦно получать из скважин продукцию с высоким промышленным содержанием конденсата.

В связи с тем, что в рыночных условиях при колебаниях спроса на газ и жидкие углеводороды повышается вероятность реализации на российских газоконденсатных месторождениях сайклинг-процесса, мировой опыт его применения представляет большой интерес.

Ниже анализируются результаты осуществления сайклинг-процесса зарубежом, а также результаты единственного, практически реализованного в странах СНГ сайклинг-процесса.

Опыт проектирования разработки крупнейшего газоконденсатного месторождения Канады Кэибоб чрезвычайно интересен в смысле комплексного решения проблемы использования полезных ископаемых с учетом требований по охране недр и окружающей среды.

Газоконденсатное месторождение Кэибоб, открытое в сентябре 1961 г., расположено в провинции Альберта, в 300 км к северо-западу от г. Эдмонтона. Продуктивные отложения, сложенные в основном пористыми доломитами, приурочены к рифогенному массиву верхнего отдела свиты Свои Хиллс, образующему вытянутую с северо-запада на юго-восток структуру длиной около 60 км и шириной 3,5 — 9 км. Эти отложения осложнены межрифовым каналом значительных размеров, положение которого четко не зафиксировано. Створ канала заполнен плотными известняками. По всей площади месторождения, пласты которого регионально погружаются в юго-западном направлении с наклоном 1,05 м/км, продуктивные отложения подстилаются темными битуминозными карбонатами нижнего отдела свиты Свои Хиллс средней мощностью 33 м. Наряду *с* плотными известняками здесь представлены и пористые доломиты. Мощность продуктивного горизонта изменяется в пределах от 0 до 109 м. Покрышкой залежи служат плотные битуминозные известняки свиты Беверхилл Лейк. Таким образом, ловушка газа и конденсата на месторождении Кэибоб образовалась в результате литологического выклинивания и литологи-ческого экранирования в подошве и кровле.

Начальное пластовое давление в газоконденсатной залежи, приведенное к абсолютной отметке средневесовой плоскости массива 2307 м, составляет 32,4 МПа. Пластовая температура *(T* = 114 °С), как и давление, аномально высокая для глубин залегания около 2300 — 2350 м. Запасы пластового газа площади. В составляли 93,5 млрд. м^3, в том числе запасы товарного сухого газа — 63,3 млрд. м^3, конденсата (C_{5+}) — 40,6 млн. м^3, сжиженных газов (C_3 —C_4) — 20,5 млн. м^3, серы — 21,1 млн.т. В целом по месторождению запасы пластового газа были равны 110,6 млрд. м^3, конденсата — 48 млн. м^3.

Газоконденсатная залежь Кэибоб массивная. На западе она ограничена пересечением кровли рифа с ГВК, а на востоке — выклиниванием свиты Свои Хиллс, замещающейся плотными известняками. По данным исследования скважин, после вскрытия водонасыщенных отложений выявилось постепенное снижение пористости и проницаемости в направлении с северо-востока на юго-запад. Это снижение обусловлено как увеличением доли плотных рифогенных известняков, так и уменьшением пористости доломитовых интервалов. Средние значения пористости и проницаемости водоносной зоны составляют 6 % и 25-10^{-15} м^2. По данным замеров давления в скважинах, расположенных за пределами ГВК, установили взаимодействие водоносных зон пласта Д-3 месторождения Пайн-Крик и Беверхилл Лейк месторождения Кэибоб. Отбор 6,72 млрд.м^3 газа из залежи Д-3 (Пайн-Крик) обусловил снижение давления на 0,34 МПа.

Расчеты показали, что в Пайн-Крик вторглось 16,54 млн. м^3 воды, в том числе 10,32 млн. м^3 — из зоны, подстилающей залежь Д-3. Остальная вода поступила из сопредельных водоносных областей, главным образом рифовой зоны Беверхилл Лейк. Это подтверждается снижением давления в залежи (площадь В) на 4,1 МПа.

Продуктивность и приемистость рассчитывались на основании данных по исследованию скважин с использованием известной степенной зависимости дебита от разности квадратов пластового и забойного давлений. Результаты обработки данных исследования применялись для построения карты равной производительности скважин, с помощью которой определяли параметр *С в* уравнении притока для неисследованных скважин. Максимально допустимая депрессия устанавливалась, исходя из необходимости предотвращения образования конуса воды, на уровне 0,012 МПа/м в продуктивной мощности ниже нижних перфорационных отверстий. Допускалось превышение этого значения вплоть до 0,023 МПа/м.

Газоконденсатная система месторождения Кэйбоб была недонасыщена высококипящими углеводородами — давление начала конденсации находилось на уровне 23,4 МПа.

Хотя в интервале снижения давления 32,4—23,4 МПа жидкая фаза в пласте не образуется, дальнейший отбор газоконденсатной смеси сопровождается интенсивным выпадением конденсата вплоть до давления максимальной конденсации $p_{м\ к}$ = 8,1— 8,4 МПа. Максимальная доля углеводо-роднасыщенного перового объема, занятая выделившимся стабильным конденсатом, составляет 5,0 %. В соответствии с изотермой текущего конденсатосодержания коэффициент извлечения стабильного конденсата при разработке на режиме истощения ($p_{ист}$ = 4,1 МПа) без учета продвижения подошвенной воды составляет 63 — 65 %. Такая сравнительно высокая кон-денсатоотдача обусловлена сильным недонасыщением пластовой смеси, в результате которого около 17 % от запасов конденсата отбирается до начала выпадения его в пласте. Высокая концентрация в пластовой смеси сероводорода, пропан-бутанов и конденсата определяет сравнительно низкое соотношение между объемами

остаточного (сухого) и жирного газов — молярная доля остаточного газа в смеси даже при $p_{мк}$ не превосходит 0,712.

Физико-химические свойства пластовой смеси

Плотность газа, кг/м^3.....1,03
Псевдокритическая температура, К.....491
Псевдокритическое давление, МПа.....5,32
Вязкость газа при давлении 32,2 МПа, мПа-с.....0,036
Содержание сжиженных газов, см^3/м^3..... 219
Содержание конденсата (C_{5+}), см^3/м^3..... 434
Содержание серы, г/м^3.....225

Нго Куен Куи,
Казанский национальный исследовательский технологический университет;
Кияненко Е.А. ,
НТЦ, ОАО Нижнекамскнефтехим, Нижнекамск, РТ;
Григорьев Е.И. ,
Петухов А.А.,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ОЧИСТКУ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ

Совместное производство стирола с пропиленоксидом характеризуется образованием высококонцентрированных по углеводородам сточных вод, которые подвергаются в настоящее время на огневое обезвреживание в специально спроектированную установку, ввиду невозможности разделения устойчивой эмульсии существующими методами. Наиболее загрязняющие вещества образуются на стадии дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) в стирол. На этой стадии сточная вода образуется при отмывке углеводородного катализата дегидратации от карбонильных соединений усложняющих его разделение на последующих стадиях технологической схемы.

Данные сточные воды характеризуются высокими ХПК, pH и значительным количеством трудноокисляемых ароматических соединений, таких как, ацетофенон (АЦФ), МФК, этилбензол (ЭБ) и продукты их осмоления, соли органических кислот и сода, а так же продукты коррозий аппаратуры.

Было определено значение ХПК с использованием pH-метра-иономера "Экотест-120". Полученная величина ХПК колеблется от 60 000 до 200 000 мг O_2/л. С помощью волюметрического титратора влаги по Карлу Фишеру MKS-500 мы были определить массовую долю воды в водном стоке, которая находится в пределах 55 ÷ 98 % масс. (остальное органические соединения и карбоксилаты натрия). Состав загрязнителей сточной воды производства №2 завода СПС (стирола и полиэфирных смол) был определен хроматографическим методом.

Было проведено озонирование модельной нефтехимической сточной воды в лабораторных условиях. В качестве активатора была использована перекись водорода с целью повышения образования гидроксильных радикалов ($^{\bullet}OH$) [1]. Когда O_3 добавляется в воду, он участвует в сложной цепи реакций, которые приводят к образованию радикалов, таких как $^{\bullet}OH$ и супероксид ($^{\bullet}O_2$). Эти радикалы являются более мощными окислителями, чем O_3. H_2O_2 может быть объединена с O_3 для повышения образования $^{\bullet}OH$ в водном растворе. Она частично диссоциирует на гидропероксид-ион (HO_2^-) в воде и медленно реагирует с O_3, а HO_2^- может быстро реагировать с O_3 для образования $^{\bullet}OH$. Эти процессы представлены в следующих уравнениях:

$$O_3 + H_2O \rightarrow 2\,^{\bullet}OH + {}^{\bullet}O_2$$
$$H_2O_2 + H_2O \rightarrow HO_2^- + H_3O^+$$
$$HO_2^- + O_3 \rightarrow {}^{\bullet}OH + O_2 + O_2^-$$

Показано, что эффективность удаления ЭБ и АЦФ от воды достигнута максимальной. В том числе, в случае ЭБ эффективность равна 97 %.

Было проведено изучение реакции взаимодействия МФК с озоном методом исследования кинетических закономерностей некаталитического озонирования. Показано, что после 20 мин. озонирования реакционная смесь изменяется со слабощелочной на кислую среду (pH = 3.5) из-за образования органических кислот в результате окисления озоном МФК.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что озон оказался исключительно хорошим средством для обеззараживания и очистки промышленных сточных вод. Кроме того, метод озонирования оказался энергосберегающим способом очистки стоков из-за выделения в процессе окисления большого количества теплоты, которое могут использовать для другого процесса .

ЛИТЕРАТУРА
1. Beltrán F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems [Текст] / F.J. Beltrán // Lewis Publishers, Boca Raton. –2004. – №37. – С. 12-14.
2. Kavanaugh M. Removal of MTBE with Advanced Oxidation Processes [Текст] / M. Kavanaugh, Z.C. Kommineni, M. Nickelsen. - IWA Publishing, 2004. – 272 с.

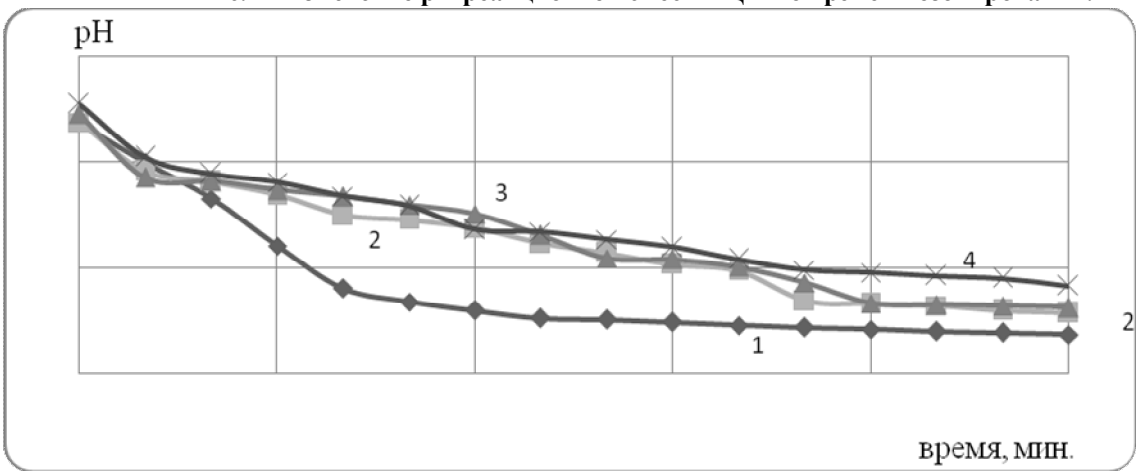
Нго Куен Куи,
Казанский национальный исследовательский технологический университет;
Кияненко Е.А. ,
НТЦ, ОАО Нижнекамскнефтехим, Нижнекамск, РТ;
Григорьев Е.И. ,
Петухов А.А.,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

ОСОБЕННОСТИ УДАЛЕНИЯ АЦЕТОФЕНОНА ОЗОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Существующие технологии очистки сточных вод многих предприятий нашей страны энергозатратны, и экологически небезопасны из-за значительных выбросов в окружающую среду продуктов огневого обезвреживания отходов и дополнительной нагрузки на биологические очистные сооружения. Следовательно, актуальной задачей в области охраны окружающей среды стал выбор наиболее подходящего метода очистки сточных вод. В рамках нашей работы было исследование возможности удаления ацетофенона (АЦФ) методом озонирования в лабораторных условиях.

Было проведено изучение реакции взаимодействия АЦФ с O_3 методом исследования кинетических закономерностей некаталитического озонирования при температуре 28°С, расход озоно-кислородной смеси 400 $ч^{-1}$, содержание озона в озоно-кислородной смеси 0.3 ммоль/л. Концентрация АЦФ, моль/л.: 1- 0.001; 2- 0.002; 3- 0.003; 4- 0.004.. Результат исследования показан в рис. 1.

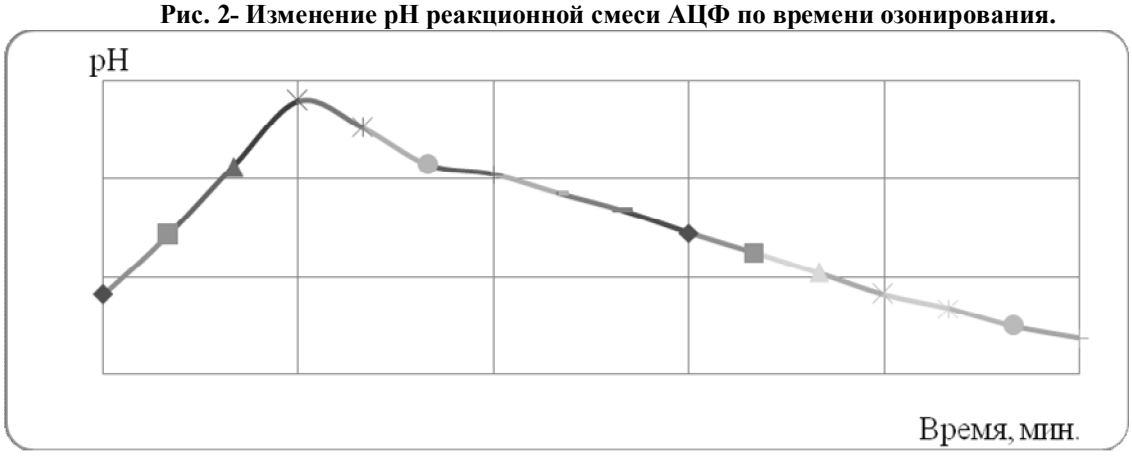
Рис. 1- Изменение pH реакционной смеси АЦФ по времени озонирования.



На рис.1 видно, что после озонирования реакционная смесь АЦФ изменяется со слабо-щелочной на кислую среду (pH = 3.7). Это можно объяснить, что при озонировании АЦФ окисляется озоном и образуются кислоты, такие как винная, бензойная, щавелевая, муравьиная и уксусная кислоты. В случае концентрации озона равной 0.001 моль/л, большинство АЦФ быстро окисляется и превращается в кислоты в течение 4 первых минут.

Проведенные эксперименты показаны, что в процессе озонирования растворов с маленькими содержаниями АЦФ (0.0005 моль/л.) при большой концентрации подаваемого озона (0.5 ммоль/л) значение pH на 2 – 3 первых минутах увеличивается до 14 – 16, потом постепено уменьшается. Это явление согласно даным литературы [1], что среда дистиллированной воды при пропускании через ее слой газообразной озоно-кислородной смеси переходила от нейтральной до сильно щелочной.

Рис. 2- Изменение pH реакционной смеси АЦФ по времени озонирования.



После 15 мин. озонирования, pH реакционной смеси с низкой концентрацией АЦФ быстрее уменьшается поскольку того, что более количество АЦФ окислялось до образования кислоты. Для направления реакции в сторону получения бензойной кислоты можно озонировать в присутствии H_2SO_4. Изменение направления реакции можно объяснить смещением кето-енольного равновесия в сторону образования енольной формы ацетофенона, которая способна с высокой скоростью взаимодействовать с озоном с образованием бензойной кислоты [2].

Было проведено определение значения ХПК исходной и реакционной смеси, результат которого показан в табл. 1.

Таблица 1

Изменение ХПК в процессе озонирования

АЦФ, моль/л	ХПК, мгO_2/л		Конверсия, %
	до озонирования	после озонирования	
0.001	316.7	222.8	30
0.002	528.5	378.1	28
0.003	733.6	541.4	26
0.004	946.6	719.5	24

Видно, что с использованием озона, ХПК нащих растворов снижался до 30% только после 15 мин. окисления. Конверсия уменьшения ХПК убывает с ростом содержания АЦФа в водных растворах. Это согласно с результатами исследования изменения pH, т.е., эффективность удаления АЦФ от растворов с низкой концентрацией более, тем от растворов, у которых содержание АЦФ большое.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что озон оказался исключительно хорошим средством для обеззараживания и очистки промышленных сточных вод от ацетофенона. При озонировании, ацетофенон окисляются в кислоты и другие промежуточные продукты. Благодаря этому, в очищенных нефтехимических стоках исчез запах ацетофенона и токсичность значительно уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нго Куен Куи. Взаимодействие озона с дистиллированной водой [Текст] / Нго Куен Куи, Е.И. Григорьев, А.А. Петухов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №1. – С. 49-53;
2. Э.В. Потапенко. Кинетика и механизм окисления ацетофенона озоном в уксусной кислоте [Текст] / Э.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, И.П. Погорелова // Научные труды ДонНТУ. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – №18. – С. 107-111.

Никитин А.Д.,
Фатхинурова Р.Ф.,
Яруллин М.Р.,
Кутузова Г.С.,
Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНТИДЕТОНАЦИОННЫХ ДОБАВОК

Одной из важнейших характеристик топлив для двигателей внутреннего сгорания является их детонационная стойкость, которую наиболее точно характеризует температура самовоспламенения. Так как температура самовоспламенения зависит от множества факторов, детонационную стойкость топлива оценивают

по косвенному показателю - октановому числу (ОЧ). Детонационная стойкость бензинов может быть повышена двумя способами: применением вторичных методов переработки сырья (термический крекинг, каталитический крекинг и т. д.), добавлением высокооктановых компонентов и специальных присадок, называемых антидетонаторами. Первый способ достаточно дорогостоящий. Добавление антидетонаторов экономически более выгодный способ, так как их содержание в топливе находится в диапазоне от нескольких процентов до сотых долей процентов [1].

На сегодняшний день для повышения октанового числа бензинов возможно использование различного вида и числа антидетонационных добавок (антидетонаторов).

В нашей работе мы привели краткий обзор основных антидетонационных присадок и попытались рассмотреть их с экологической точки зрения, стараясь не миновать их практическое применение.

Таблица 1

Основные типы антидетонационных присадок

Типы присадок	Торговые марки	Примечание
Антидетонаторы на базе соединений свинца	Р-9, 1-ТС, П-2	Высокотоксичны. Наносят вред природе и человеку. Отравляют катализаторы дожига ОГ
Антидетонаторы на безе соединений ферроцена	ФК-4, ФеРоЗ, ДАФ, АПК, Октан-максимум	Дороги. Могут вызывать отложения на свечах. Нетоксичны.
Антидетонаторы на базе соединений марганца	Ц8, 1Ц8, 2Ц8, 3Ц8, Hitec-3000	Могут вызывать отложения на свечах. Разлагаются на свету. Несколько токсичнее соединений железа, но гораздо менее токсичны, чем присадки на основе свинца.
Антидетонаторы на базе ароматических аминов	Экстарлин, АДА, N-метиланилин, Авто-ВЭМ-А	Токсичны (но гораздо менее, чем этиловая жидкость). Обладают неприятным запахом. При передозировке вызывают повышенные отложения в двигателе и износ деталей ЦПГ.
Оксигенаты (кислородсодержащие добавки)	МТБЭ, Фэтерол марок А и Б, втор-бутиловый спирт, ВОКЭ	Как компоненты бензинов в 2-3 раза дороже нефтяных фракций. Вводятся в топливо в концентрациях до 15% (об.). Нетоксичны.
Смесевые композиции	ДАКС, Фэтерол марок В, Г и Д, Авто-ВЭМ, МАФ, ФерРАДА, АК, БВД	Позволяют получить большее повышение ОЧ за счет возможных синергических эффектов, а также простого суммирования действия.

В таблице 1 приведен ассортимент антидетонаторов. Из таблицы видно, что практически все антидетонаторы имеют свои недостатки, с чем связано ограничение их содержания в топливе, следовательно, максимально возможный прирост ОЧ топлива [1,2].

Антидетонаторы на основе соединений свинца

Наиболее эффективными и дешевыми антидетонационными (октаноповышающими) присадками являются органические соединения свинца — тетраэтилсвинец (ТЭС) и тетраметилсвинец, причем первый получил большее распространение. ТЭС представляет собой густую бесцветную и ядовитую жидкость с температурой кипения 200°С. ТЭС хорошо растворяется в углеводородах и плохо в воде. ТЭС не применяют в чистом виде, поскольку образующийся металлический свинец осаждается на стенках цилиндров двигателя, что приводит к отказу последнего. По этой причине в смеси с ТЭС вводят так называемые выносители, которые образуют с металлическим свинцом летучие соединения. Выносители обычно представляют собой хлоро- или бромосодержащие соединения. Смесь ТЭС и выносителя называют этиловой жидкостью, а бензин, содержащий добавки этиловой жидкости, — этилированным. Однако ТЭС очень ядовит и является канцерогенным веществом. Он может проникать в кровь человека через поры кожи и постепенно накапливаться в ней. Также возможно попадание в организм через дыхательные пути, что может вызвать тяжелые заболевания. В пище даже небольшие дозы ТЭС вызывают смертельные отравления. Свинцовые соединения, удаляющиеся из двигателя с выхлопными газами, оседают в почве и откладываются в листьях придорожной растительности. Обнаружено повышенное содержание свинца даже в шерсти городских собак. Антидетонаторы на основе ТЭС в Российской Федерации запрещены ГОСТ Р 51105-97, который регламентирует производство только неэтилированных бензинов. В Европе и других развитых стран от ТЭС также отказались с введением норм Евро-2.

Антидетонаторы на основе соединений марганца

В качестве антидетонационных присадок эффективны два соединения на основе марганца: циклопентадиенилтрикарбонилмарганец (ЦТМ) $C_5H_5Mn(CO)_3$ и метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец (МЦТМ) $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$. Первый представляет собой кристаллический порошок желтого цвета, второй - прозрачную маловязкую жидкость янтарного цвета с травянистым запахом, температурой кипения 233°С, плотностью 1,3884 г/см^3 и температурой застывания 1,5°С. МЦТМ хорошо растворим в бензине и практически нерастворим в воде. В пересчете на общее количество присадок марганцевые соединения не отличаются по эффективности от ТЭС, однако в пересчете на содержание металла они эффективнее. При этом токсичность марганцевых присадок в 300 раз ниже.

Антидетонаторы на основе соединений железа

В качестве антидетонаторов представляют интерес пентакарбонил железа, диизобутиленовый комплекс пентакарбонила железа и ферроцен. Эффективность пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ была обнаружена в 1924 году. Он представляет собой светло-желтую жидкость с характерным запахом (плотность 1,457 г/см^3, температура кипения 102,2°С, температура плавления 20°С). Его применяли в 1930-е годы в Германии в концентрации 2-2,5 мл/кг. Затем, однако, его использование было прекращено ввиду того, что при его сгорании образовывались оксиды железа, нарушавшие работу свечей зажигания. Ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$ - это легковоспламеняющийся кристаллический порошок оранжевого цвета (температура плавления 174°С, кипения 249°С, разложения 474°С). Он полностью растворим в бензине и обладает большей антидетонационной стойкостью, чем другие соединения железа. Ферроцен и его производные можно использовать в составе бензинов всех марок при концентрации железа не более 37 мг/мл.

Антидетонаторы на основе соединений ароматических аминов

Ароматические амины обладают высоким антидетонационным эффектом, но к применению допускается только монометиланилин (N-метиланилин) - $C_6H_5NHCH_3$. Он представляет собой маслянистую жидкость желтого цвета с плотностью 0,98 г/см^3, растворимую в бензинах, спиртах и эфирах. Октановое число по исследовательскому методу 280 [3]. Опыт ее использования показал, что она не только вредит работе поршневой группы двигателя, но и высокотоксична, приводит к затормаживанию сознания человека. За рулем это особенно опасно. В случае утечки и даже просто длительного применения этой присадки потребитель рискует получить тяжелое отравление крови и нервной системы, а при контакте с окружающей средой ММА трансформируется с образованием окислов азота, аминов, фенола и бензола, что самым отрицательным образом сказывается на экологическом состоянии атмосферы, зеленых насаждений, почвы и водоемов

Антидетонаторы на основе оксигенатов

В Европе переход на бензины с повышенным октановым числом увязывается с защитой окружающей среды. Глобальные нефтяные компании давно вынуждены учитывать позицию автопроизводителей и заменять в своих рецептурах азотосодержащие присадки на оксигенатные (кислородосодержащие смеси эфиров и спиртов), такие, как МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир) и ЭТБЭ (биотопливо).

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) в настоящее время считается самым перспективным антидетонатором. В России его разрешено добавлять в автомобильные топлива в количестве до 15%. МТБЭ представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с резким запахом. Температура кипения составляет 54-55°С, плотность 0,74 г/см^3. Октановое число по исследовательскому методу составляет 115-135 пунктов [3]. Мировое производство МТБЭ исчисляется десятками миллионов тонн в год. Для получения бензинов АИ-95 и АИ-98 обычно используют добавки МТБЭ или его смесь с трет-бутиловым спиртом, которая называется Фэтэрол - торговое название Октан-115. Недостатком таких кислородсодержащих компонентов является улетучивание эфиров в жаркую погоду или насыщение бензина влагой, что ведет к понижению октанового числа. На данный момент МТБЭ представляет экологическую опасность при утечке из резервуаров подземного хранения, растворяясь в грунтовой воде и тем самым её загрязняя. Этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) отличается от МТБЭ меньшей растворимостью в водных растворах и большей в органических растворителях. ЭТБЭ можно производить по той же схеме реакции, что и МТБЭ, используя вместо метилового спирта этиловый, который можно получать из растительного сырья. Данное достоинство, а также меньшая токсичность этилового спирта в сравнение с метиловым делает ЭТБЭ наиболее удовлетворительным с экологической точки зрения [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей.: Справочное издание/А.М. Данилов М.: Химия, 2000 – 232 с.
2. Богданов С.Н., Лаврик А.Н., Теребов А.С. Влияние добавок оксигенатов на антидетонационные свойства топлив для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием. С.Н. Богданов, А.Н. Лаврик, А.С. Теребов // Вестник ЮУрГУ - 2008. №23 – С.86-89
3. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. М.: Химия, 1977, - 258 с.
4. Кузьмин В.З., Кутузова Г.С., Бондырева Е.Ю. Влияние воды на процесс синтеза этил-трет-бутилового эфира. В.З. Кузьмин, Г.С.Кутузова, Е.Ю. Бондырева // Катализ в промышленности–2007.№5-С.13-18

Новожилова А.И.,
Земский Д.Н.,
Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ

В промышленности глиоксаль получают двумя путями. Либо окислением в газовой фазе этиленгликоля в присутствии серебряного или медного катализатора, либо окислением в жидкой фазе ацетальдегида азотной кислотой. Более распространенным является окисление в газовой фазе.

Первое коммерческое производство началось в Lamotte, Франция, в 1960 и сейчас принадлежит Clariant. Единый большой производитель - BASF в Людвигсхафен-на-Рейне, Германия, с производительностью 60,000 тонн/год. Только два производства глиоксаля есть в Америке (Geismer, LA and Charlotte, NC). Значительное производство недавно началось в Китае. Коммерческий глиоксаль поставляется в виде 40% раствора.

В России производство глиоксаля было основано только в 2009 г. Компания-производитель: «Новохим» (Томская область). Опытные образцы были получены в октябре-ноябре 2009 г. С 2010 г. запущено промышленное производство продукции. Мощность установки – 1 000 тонн в год

По данным опроса производителей глиоксаля в России отрасли потребления распределяются в соответствии с таблицей 1 [1].

Таблица 1 - Долевое распределение отраслей потребления глиоксаля в России.

Отрасли потребления	Доля, %
медицина, фармацевтика	45
деревообработка	20
кожевенная промышленность	6
производство клея	6
лакокрасочная промышленность	8
оборонная промышленность	15

В работе создана оригинальная лабораторная установка для процесса синтеза глиоксаля. В основу получения глиоксаля положен процесс аэробного окисления этиленгликоля на серебряном катализаторе.

Изучение процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль кислородом на серебряном катализаторе в металлическом реакторе позволило определить оптимальные параметры процесса, которые позволяют достичь 80%-ной селективности и выхода глиоксаля в 70% при 90%-ной конверсии этиленгликоля. Установлено:

- парциальное окисление интенсивно протекает при температуре 400°С;
- оптимальное мольное соотношение кислород/этиленгликоль составляет 1:1.

ЛИТЕРАТУРА

Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков. Отчет маркетингового исследования «Рынок глиоксаля в России», Москва 2010; 25с.

Новожилова А.И.,
Земский Д.Н.,
Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»;
Курлянд С.К.,
ФГУП Научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С.В. Лебедева

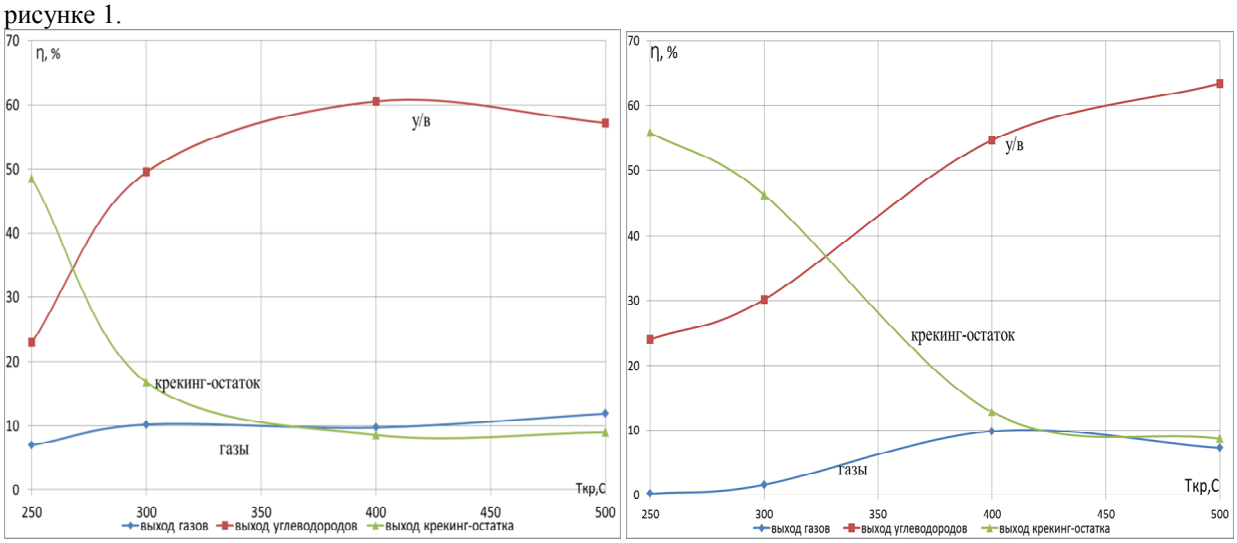
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОКРЕКИНГА НЕКОНДИЦИОННЫХ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

В настоящее время все больше и больше появляется сообщений о технологиях по переработке различных промышленных отходов в топливные материалы. Чаще всего, в качестве сырья вызывает интерес отработанные покрышки и отходы пластмасс, поскольку данный вид отходов наиболее распространен. Множественность таких публикаций говорит о том, что проблема утилизации стоит довольно остро(актуальна) и до сих пор не находит однозначного решения.

С целью переработки некондиционных каучуков СКИ-3 и БСК в лаборатории кафедры ХТОВ НХТИ разработана лабораторная установка процесса термокрекинга. На первом этапе была проведена серия

экспериментов по исследованию влияния температуры процесса деструкции на состав и выход продуктов процесса.

Все эксперименты были выполнены в реакторе периодического действия. Задачей описываемых экспериментов было в условиях различных температур сравнить динамику выделения легких моторных фракций ($T_{кип} \leq 350^0C$). По данным усредненных материальных балансов, построили графики зависимости выходов углеводородной фракции, твердого остатка и газов от температуры крекинга, представленные на рисунке 1.



1) СКИ-3 2) БСК

Рис.1. Зависимость выхода различных фракций от температуры крекинга некондиционных каучуков

Согласно полученным данным, видно, что для каучука СКИ-3 выход углеводородов значимо увеличивается до 400°С, выход твердого остатка достигает минимума при той же температуре, доля несконденсированного газа после 400˚С увеличивается незначительно. Соответственно оптимальной температурой крекинга с наибольшим выходом жидких углеводородов является 400°С. Для каучука БСК, судя по тем же показателям, необходимо доводить температуру до 500˚С.

На практике технологии с применением периодических реакторов являются нежелательными, к тому же необходимо учитывать, что термодеструкция каучуков осложняется низкой теплопроводностью. Для того, чтобы приблизить технологию к промышленной, была разработана непрерывная опытно-промышленная установка. Возможность перемешивания сырья в шнековом реакторе позволили снизить оптимальную температуру для СКИ-3 до 350˚С, для БСК до 450˚С, в остальном результаты экспериментов были воспроизведены с тем же количественным распределением продуктов переработки некондиционных каучуков.

Углеводородные газы применяются в качестве топлива на данной установке; твердый крекинг-остаток используется в качестве добавок к дорожным покрытиям. Для установления области применения жидких углеводородов, были определены их физико-химические свойства согласно методикам ГОСТ 305-82 [5]. Показано, что для СКИ-3 углеводородная фракция, полученная при температуре крекинга 350˚С имеет следующие характеристики: температура начала кипения 44˚С, $T_{кип.}$ 50% фракции 284˚С, $T_{кип.}$ 90% фракции 296˚С, $T_{всп.}$ 13˚С, вязкость 3,7 мм^2/с; для БСК углеводородная фракция полученная при температуре крекинга 450С имеет следующие характеристики: температура начала кипения 49˚С, $T_{кип.}$ 50% фракции 280˚С, $T_{кип.}$ 90% фракции 345˚С. $T_{всп.}$ 20˚С, вязкость 5,7 мм^2/с.

Новожилова А.И.,
Земский Д.Н.,
Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;
Курлянд С.К.,
ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ НЕКОНДИЦИОННЫХ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

В технологическом цикле производства каучуков образуется некондиционный каучук, который вывозится на полигон захоронения в качестве нефтехимических отходов.

Поскольку при производстве в каучуки не добавлялись стабилизаторы, предотвращающие процессы окисления, то они особенно сильно подвержены воздействию атмосферных окислителей, при этом образуются летучие компоненты, которые загрязняют атмосферу.

Решение проблемы обезвреживания некондиционных каучуков может быть осуществлено захоронением на полигонах с учетом действующих норм на безопасное хранение отходов или их переработкой с получением востребованных продуктов и малым количеством побочных отходов с малым классом опасности. На данный момент согласно годовому отчету ОАО «НКНХ» за 2012 год, в рамках перспективной экологической программы и планов природоохранных мероприятий внедрено 76 мероприятий, затраты составили 829 млн. руб. Одним из них является модернизация действующего полигона захоронения промышленных отходов. Проведены работы по усилению гидроизоляции трех карт с применением современной гидроизоляционной химстойкой геомембраны «Карбофол» [1, с. 78]. Данная программа применима и к полигону захоронения некондиционных каучуков, но направлена лишь на снижение их воздействия на окружающую среду.

С целью переработки вышеуказанных каучуков в лаборатории кафедры ХТОВ НХТИ разработана лабораторная установка процесса крекинга и определены оптимальные параметры процесса. Распределение получаемых продуктов переработки некондиционных каучуков, % масс.: жидкие углеводороды -50-62; углеводородные газы - 4-12; вода - 18-23; крекинг остаток - 8-15.

При проектировании технологии утилизации каучуков одним из значимых критериев внедрения в промышленность является токсичность получаемых продуктов. В работе были определены токсичность и класс опасности продуктов крекинга некондиционных каучуков методом определения смертности и изменения плодовитости дафнии, и на изменении уровня флуоресценции хлорофилла, и численности клеток водорослей при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой водной среде, по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ [2].

При исследовании твердого крекинг–остатка для СКИ-3 установленный класс опасности соответствует четвертому.

Сырье данного процесса содержит около 20% воды, которая выделяется вместе с продуктами и отделяется от углеводородной части отстаиванием. Класс опасности водной части продуктов для СКИ-3 соответствует второму; для БСК соответствует третьему классу опасности. Таким образом, наличие в воде органических соединений, определяет высокий класс опасности. Параллельно с определением класса опасности, в лаборатории измерялся показатель химическое потребление кислорода в воде согласно ПНД Ф 14.1;2.100-97. Показатель ХПК водной части переработки БСК составил 6400 мг/дм^3, для СКИ-3 составил 4766 мг/дм^3. Для уменьшения содержания углеводородов в воде, последнюю в количестве 200 мл пропускали через каскад угольных фильтров марки БАУ объемом 100 мл и скоростью истечения 3,7 мл/с. Определялся показатель ХПК воды, который составил для БСК – 380 мг/дм^3, для СКИ-3 – 240 мг/дм^3, что соответствует нормам для химически загрязненной воды, разрешенной к сбросу в химически загрязненную канализацию. Данная операция проводилась 15 раз, без значительного изменения показателя ХПК воды, после чего фильтр регенерировался.

Предложенный подход к утилизации некондиционных каучуков общего назначения позволяет значительно снизить экологическую нагрузку на близлежащие к полигону территории, устранить их территориальное расширение и получить дополнительные количества ценных углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовой отчет ОАО «НКНХ», 2012 [электронный ресурс]-режим доступа: http://fs.moex.com/content/annualreports/1461/1/nknh-ar2012.pdf
2. «Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды» утверждены приказом МПР РФ № 511 от 15.06.2001г.

Павлова И.В. ,
Половняк В.К.,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЯДОВ С ЦЕЛЬЮ УМЕНЬШЕНИЯ КОКСООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА НЕФТИ

Основным процессом нефтехимии несомненно является пиролиз, уровень развития которого во многом определяет возможности всей отрасли.

Низшие и ароматические олефины в основном получают термическим пиролизом в трубчатых печах. Этот процесс имеет существенный недостаток – отложение кокса в трубах пиролизных печей.

В последнее время проблема ингибирования коксообразования стоит очень остро в связи с необходимостью перехода на тяжелое углеводородное сырье.

Интерес представляет дезактивация каталитического действия внутренней металлической поверхности пиролизного реактора, вызываемая фосфор-, сера-, борсодержащими добавками, образующими с металлами каталитически неактивные пленки, что приводит к снижению коксообразования на 15-20 %.

Образование пленок из сульфидов доказано химическим анализом. Наиболее активным компонентом сплава в образовании сульфидной пленки является железо.

По техническим условиям в сырье пиролиза содержание серы не должно превышать 0,002 масс. %. Однако часто на практике при пиролизе бензина и других жидких углеводородов многократно отмечались случаи уменьшения отложений кокса при пиролизе сырья с повышенным содержанием серы.

Добавка к пиролизуемому сырью любых серосодержащих соединений, ингибирует реакцию коксообразования.

Предполагалось, что в условиях пиролиза углеводородов фосфоросодержащие соединения будут образовывать пленку из фосфатов и фосфидов и дезактивировать каталитически активную внутреннюю поверхность металлического реактора. В качестве добавки, ингибирующей коксообразование, использовали трибутилфосфат (ТБФ), который к жидкому сырью добавляли предварительным смешиванием, а к пропану – с помощью специального испарителя[1].

В результате экспериментов выявлено, что увеличение добавки ТБФ независимо от вида сырья значительно снижает выход кокса и водорода. Оптимальным количеством добавки ТБФ является 0,4 – 0,5 % по массе (в пересчете на фосфор) [2,3].

Постепенное уменьшение количества кокса и водорода с увеличением фосфорсодержащих добавок объясняется тем, что при малых количествах фосфорсодержащих добавок фосфатируется лишь часть реактора со стороны сырья. Увеличение добавки приводит к удлинению зоны фосфатирования реактора.

На основании изучения влияния, а процесс пиролиза углеводородного сырья серо- и фосфор содержащих добавок можно было предположить, что аналогично сере и фосфору могут ингибировать коксообразование бор, а также его соединения. Известно, что при высоких температурах соединения бора образуют бориды. В условиях пиролиза боросодержащие соединения могут образовывать защитную пленку на поверхности реактора и тем самым ингибировать коксообразование за счет подавления каталитической активности стенки реактора.

По мере увеличения добавки борной кислоты существенно снижается выход кокса. При этом выходы остальных продуктов пиролиза, в том числе низших олефинов, практически не изменяется. То есть добавка борной кислоты оказывает благоприятное влияние на протекание пиролиза углеводородов, уменьшая разложение сырья до углерода и водорода. Выход продуктов пиролиза изменяется в основном при добавке борной кислоты в количестве 0.15 – 0.20 масс.% (в пересчете на бор) к пиролизуемому сырью; дальнейшее увеличение добавки практически не оказывает влияния на выход продуктов пиролиза.

Качественный химический анализ пленки подтвердил, что в условиях пиролиза на металлической поверхности реактора образуются бориды. Отсутствие слоя кокса на борированной поверхности реактора показывает, что бориды инертны по отношению к коксообразованию.

Постоянное уменьшение выхода кокса по мере увеличения добавки борной кислоты объясняется тем, что при малых количествах добавки защитная пленка из боридов покрывает лишь часть поверхности реактора (со стороны входа сырья), а остальная ее часть покрывается слоем кокса. С увеличением количества добавленной борной кислоты зона образования защитной пленки удлиняется, а при добавках выше 0.20 масс. % бора защитная пленка покрывает всю поверхность, предотвращая отложение кокса на ней.

Добавки к пиролизуемому сырью, содержащие фосфор, серу, бор, являются хорошими ингибиторами коксообразования [4], по эффективности действия элементы добавок образуют ряд: сера > бор > фосфор. Данные ингибиторы коксообразования, содержащие серу, бор и фосфор, действуют как каталитические яды, уменьшающие каталитическую активность металлов реактора. Представлено оптимально количество серы в пиролизуемом сырье, обеспечивающее наилучшее ингибирование коксообразования, составляет 0.05 – 0.10 % по массе, что связано с равновесным парциальным давлением серы сульфида железа. Результаты приведены в сопоставительной таблице эффективности каталитических ядов (Табл. 1).

Таблица 1

Пиролиз бензиновой фракции с добавкой соответствующего каталитического яда.

Каталитические яды	Количество добавки, масс. % на пропущ. сырье	Выход этилена + пропилена, масс. % на пропущ. сырье	Выход кокса, масс. % на пропущенное сырье
Без добавки	–	56.0	10.0
Элементарная сера	0.10	51.0	0.10
ортофосфорная кислота	0.035	52.0	0.27
борная кислота	1.14	52.0	0.30

В дальнейшем мы предполагаем поиск других добавок, снижающих коксообразование, а также

дальнейшее изучение влияния материала реактора на склонность к коксообразованию.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Старшов И.М. Пиролиз углеводородов в присутствии серосодержащих соединений / И.М. Старшов, А.М. Фахриев - Известия вузов. Сер. Нефть и газ. 1977, № 5. - С. 25-28.

[2] Семенова Т.А. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова. - М.: Химия, 1977. - 488 с.

[3] Сомов В.Е. Нефтепереработка - важная составляющая ТЭК России / В.Е. Сомов, Л.Е. Злотников - Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. №1. - С.5

[4] Бикбулатова А.М. Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования (на примере Ново-Уфимского НПЗ) / А.М. Бикбулатова - Дисс. канд. хим. наук Уфа, УГНТУ, 2002. - 98 с.

Рахмонов Р.О.,
Саидов Д.К.,
Зоидова М.Т.,
Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

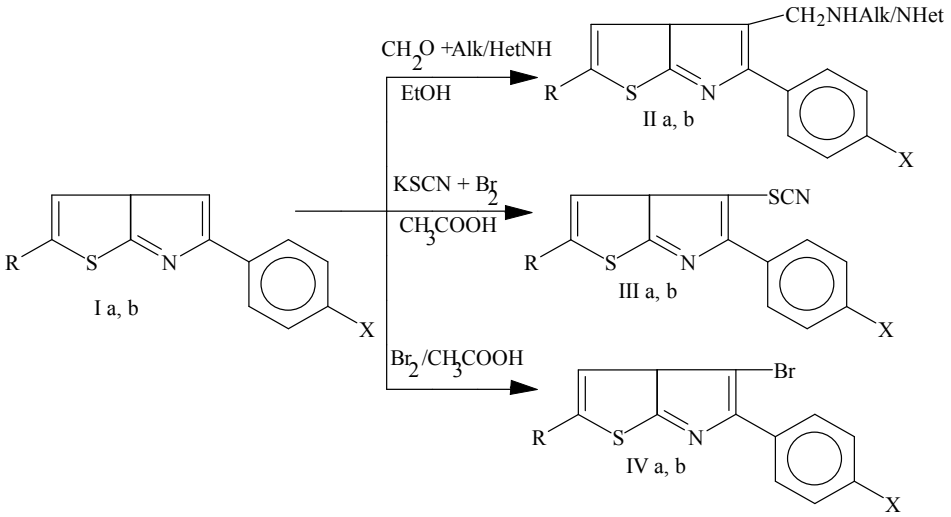
СИНТЕЗ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-R-6-ФЕНИЛ/П-БРОМФЕНИЛИМИДАЗО-[2,1-B]-1,3-4-ТИАДИАЗОЛОВ

С целью получения новых функционилизированных производных 2-R-6-фенил/п-бромфенилимидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазола (I a, b) нами были исследованы реакции электрофильного замещения I a, b с электрофильными агентами: бромом, тиоцианатом калия и в том числе с Шиффовыми основами на основе реакции Манниха. В ходе исследования получена серия новых 5-функционилизированных производных 2-R-6-фенил/п-бромфенилимидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазола (I a, b).

Установлено, что при взаимодействии I a, b с формальдегидом и первичными и гетероаминами в среде этанола и в присутствии уксусной кислоты протекает реакция электрофильного присоединения, приводящая к образованию 5-метилен-N-аминоалкил/гетериламинами производных 2-R-6-фенил/п-бромфенилимидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазола (II a, b).

Изучена реакция тиоцианирования соединений I a, b. Показано, что при взаимодействии тиоцианата калия с I a, b в присутствии молекулярного брома образуется 2-R-5-тиоциан-6-фенил/п-бромфенилимидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазол (III a, b).

Также изучена реакция соединений I a, b с молекулярным бромом в среде ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре и дальнейшей нейтрализации с ацетатом натрия, что приводит к образованию целевых продуктов IV a, b.



R = I a = $C_2H_5SO_2CH_2CH_2$, I b = Br; X = I a = H, I b = Br.

Проведено сравнительное изучение ^{1}H-, ^{13}C – ЯМР и ИК – спектров синтезированных соединений, содержащих в 5-ом положении атома брома, метилен-N-аминную и тиоцианую группы.

Исходя из этого, нами выявлено, что благодаря повышенной плотности электронов в 5-ом положении соединений I a, b реакция с данными электрофильными агентами успешно происходит и придает целевому продукту практически ценные свойства.

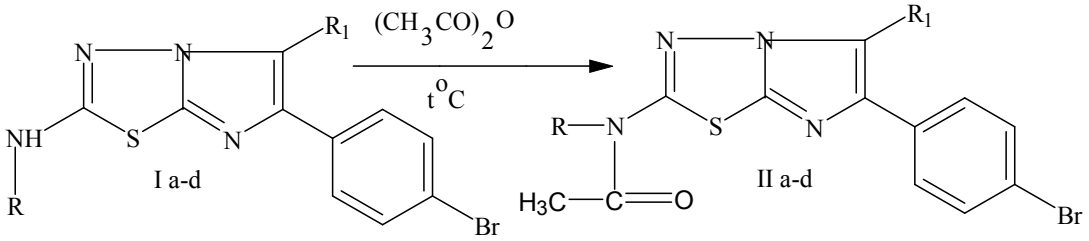
Рахмонов Р.О.,
Зоидова М.Т.,

Зоидова М.Р.,
Куканиев М.А.
Институт химии АН Республики Таджикистан

АЦИЛИРОВАНИЕ 2-RNH-5-R_1-6-П-БРОМФЕНИЛИМИДАЗО-[2,1-b]-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА

В настоящее время синтез и изучение биологически активных веществ является одним из актуальных вопросов современной органической химии. Известно, что среди органических соединений особое внимание химиков-синтетиков привлекают гетероциклические соединения, особенно производные бициклических конденсированных имидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазолов. Это связано с тем, что большинство производных этого класса проявляет широкую биологическую активность [1-3]. А также, в работе [4] совершенно достоверно и неоспоримо доказано, что серо- и азотоорганические соединения являются неотъемлемой составной частью любой нефти.

Ранее [5] мы сообщили, что благодаря реакционноспособности атома брома во 2-м положении имидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазольного цикла, реакция с аминами приводит к образованию серии новых 2-замещенных производных 5-R_1-6-п-бромфенилимидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазола (I a-d). Целью настоящей работы является синтез (5-R_1-6-п-бромфенил-имидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-N-алкиламидуксусной кислоты (II a-d) на основе реакции 2-RNH-5-R_1-6-п-бромфенилимидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазола (I a-d) с уксусным ангидридом при температуре кипения растворителя в течение 2-2.5 часов.



I a, b = II c, d

= R = Et, But.; I a, b = R_1 = H; II c, d = Br.

Установлено, что при ацилировании соединений I a-d с уксусным ангидридом ацилирование идет по аминогруппе в результате которой образуется соединении II a-d, с хорошим выходом 78-83%.

Индивидуальность и чистоту полученных соединении контролировали методом тонкослойной хроматографии в пластинках «Silufol-254UV» в йодной камере.

Состав и структура соединений II a-d установлены элементным анализом и ИК-спектроскопией.

Для соединении II a-d в кристаллическом состоянии имеющиеся полосы поглощении в области 1606.63-1612.56 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям C=N- фрагмента тиадиазольного кольца, а полоса поглощении в области 1527.08-1530.67 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям C=N-фрагмента имидазольного кольца. Характерная полоса поглощения в области 677.04-679.20 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям C-S-C фрагментам. Полоса поглощения в области 1496.23-1499.23 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям C=C-фрагмента для имидазольного кольца. Интенсивные полосы, связанные с валентными колебаниями кратной связи карбонильной группы, в соединении II a-d наблюдаются в области 1669.55-1669.89 cm^{-1}. Характерная полоса поглощении для $-CH_2$–CO-N соединениях II a-d обнаружена в области 3102.99-3103.34 cm^{-1} в слабом поле.

В ИК-спектрах полученных нами соединений II a-d, обнаружены характерные полосы поглощения имидазотиадиазольного цикла, которые соответствуют литературным данным [6].

В итоге проведенного исследования выявлено, что под влиянием электродонорной п-бромфенильной группы и заместителя 2-го положения соединений II a-d, которые влияют на распределение электронной плотности, наблюдаются изменения в интенсивности некоторых пиков в соединениях II a-d. Но в соединениях II a-b эти эффекты обусловлены сильным стерическим взаимодействием между группами N-Het и $NCOCH_3$, а также между N-алкильным заместителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mohan, Jag. – J. Heterocyclic Chem. India, 2000, 10, №1, pp. 65-66.
2. Gadad A.K., Noolvi M.N. and Karpoormath - J. Bioorg. & Med. Chem., 2004, № 12, pp. 5651-5659.
3. Sharad Dhepe, Sujeet Kumar, et. al., Med. Chem. Res., 2012, 21, pp. 1550–1556.
4. Нуманов Н.У., Насыров И.М.. Гетероатомные компоненти нефтей Таджикской депрессии. Душанбе, 1973, С. 81.
5. Рахмонов Р.О., Ходжибаев Ю. и др. Материалы респуб. конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе, 2013, С. 49-50.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд-во «Мир», М. 1965, стр. 31-69.

Федюнин П.А.,
Казьмин А.И,
Федюнин Д.П.,
Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г.Воронеж)

ИЗМЕРИТЕЛЬ ЭЛЕКТРО - И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Произведенный нефтепродукт в процессе хранения, транспортирования и эксплуатации непрерывно ухудшает свои качественные показатели, отраженные в паспорте качества. Под воздействием внешних факторов в топливах и маслах протекают физические и химические процессы. Основными физическими процессами являются испарение, загрязнение механическими примесями и водой, окисление, выпадение высокоплавких компонентов при охлаждении, а также смешение в резервуарах и при последовательной перекачке по трубопроводам нефтепродуктов различного сорта, например реактивного топлива и бензина.

Поэтому контроль качества нефтепродуктов является важнейшей функцией объектов нефтепродуктообеспечения, а разработкам методам и средствам высокоточного и иоперативного контроля качества нефтепродуктов уделяется огромное внимание.

При аппаратурной реализации первичных измерительных преобразователей (ПИП) на диэлектрических волноводах и комбинированных замедляющих структурах (ЗС) и разработки алгоритмического обеспечения их работы рассматриваются два режима измерения параметров диэлектрической проницаемости (её действительной части) ε' и удельной проводимости γ - режима работы на диэлектрическом ВВПВ:

а) режим бегущих волн (БВ) (коэффициент бегущих волн КБВ≈0,85) - определение ε и γ по величине затухания поля в горизонтальной и вертикальной плоскости относительно направления распространения поверхностной медленной волны α_Z и α_r, соответственно;

б) режим стоячих волн (СВ) (коэффициент стоячих волн КСВ≈10÷15) - определение величины ε по длине волны над ЗС как удвоенной разности расстояния между соседними минимумами поля в режиме непрерывного (дискретного) сканирования.

При разработке ПИП на диэлектрическом волноводе главным является оптимальный выбор структуры возбуждаемой поверхностной волны и величины соотношения радиуса диэлектрического a к длине волны генератора - $a/\lambda_г$. Этот выбор позволяет разрешить компромисс между максимизацией чувствительности $d\alpha_r/d\varepsilon$ и линейности характеристики $\alpha_г=\Phi(\varepsilon)$ в широком диапазоне измерения диэлектрической проницаемости ε. Кроме того, от этого выбора зависит точность определения величины $\alpha_Z=\Phi(\gamma)$. Наиболее удобной, с практической точки зрения, является линейно поляризованная несимметричная волна HE_{11}. Из осесимметричных волн наибольший интерес представляют гибридные волны E_{01} и H_{01}. Все эти типы волн, при соответствующей системе возбуждения могут быть возбуждены в диэлектрическом волноводе коническим рупором. При возбуждении волны в рупоре типа H_{11}, а, соответственно, в волноводе - HE_{11}, возникновение симметричных волн невозможно и поэтому радиус волновода a выбирают так, чтобы отсутствовали высшие типы несимметричных волн (HE_{12}, EH_{12} и т.д.). Для этого достаточно выполнения условия $a/\lambda_г<0{,}61/\sqrt{\varepsilon'_в-1}$, где $\varepsilon'_в$ - верхнее значение ε диапазона измерений.

Условие одномодового режима волны E_{01} и H_{01} редуцированное нами, имеет вид для волны E_{01} - $\frac{0{,}38}{\sqrt{\varepsilon'_н-1}}<\frac{a}{\lambda_г}<\frac{0{,}88}{\sqrt{\varepsilon'_в-1}}$, для волны H_{01} - $\frac{0{,}61}{\sqrt{\varepsilon'_н-1}}<\frac{a}{\lambda_г}<\frac{1{,}12}{\sqrt{\varepsilon'_в-1}}$, здесь $\varepsilon'_н$ - нижнее значение диапазона измеряемых величин ε'.

Очевидно, что волна HE_{11} может применяться для измерения ε' в широком (на порядок) изменении ε'; отношение величины $(\varepsilon'_в-1)/(\varepsilon'_н-1)$ для $H_{01}<3{,}42$, а для $E_{01}<5{,}36$, что позволяет использовать эти волны в узком диапазоне измерения ε. Так для волны H_{01} при $\varepsilon'_н=2{,}25$, величина $\varepsilon'_в$ не может быть больше 5,275.

Основными технологическими недостатками измерителей на диэлектрических волноводах является трудность сопряжения возбуждения поверхностной волны (с приёмным согласованием и минимум быстрых волн) и вводом материальных потоков в диэлектрический волновод (нельзя сопрягать возбудитель и ввод жидкости), невозможность байпасного ввода. Применение специальных волноводных щелевых антенн не только разрешает вышеуказанные трудности, но и позволяет осуществлять измерения влажности в потоке жидкой среды в диэлектрическом волноводе [1]. На рисунке 1 показано простейшее устройство с разнесённым вводом материальных потоков и микроволновой энергии СВЧ, поглощаемой жидкой средой, реализующее принципы микроволновой термовлагометрии [1] в волноводных измерителях.

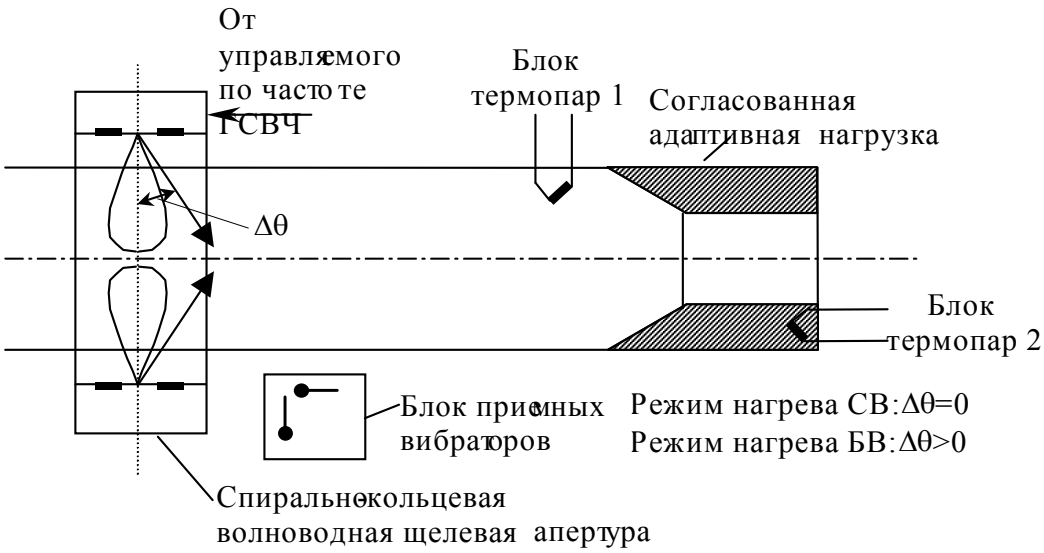


Рис.1. Измеритель электрофизических и теплофизических параметров жидкостей

В отличии от многомодового резонатора, где равномерность нагрева СВЧ полем обеспечивается сменным многомодовым режимом многочастотных мод в полосе управляемой девиации частоты за заданный отрезок времени. В рассматриваемом устройстве эффект равномерности нагрева обеспечивается управляемым пространственным частотным сканированием положением ДН по заданному пространственно временному алгоритму вплоть до пространственного сопровождения зоны нагрева со скоростью равной ламинарному течению нагреваемой жидкости, протекающей в диэлектрическом трубопроводе.

Представляет интерес соосное расположение диэлектрического круглого волновода радиусом *a* и металлической спирали радиусом *b* и шагом $\Delta \ll \lambda$ - сложная замедляющая система: недисперсная ЗС в виде спирали и ЗС на базе диэлектрического волновода как дисперсной системы. В данном случае с нашей точки зрения интересен такой вариант соотношения радиусов диэлектрического волновода и спиральной ЗС, что поле над диэлектрическим волноводом как над замедляющей системой не успеет затухнуть в вертикальной плоскости до спиральной ЗС, являющейся для соответствующих волн металлическим волноводом. В этом случае интересен тот факт, что у металлического волновода как дисперсной структуры фазовая скорость зависит от длины волны $V_ф=\Phi(\lambda,\Delta)$, а у диэлектрического волновода как дисперсной структуры коэффициент замедления $\nu_з$, т.е. также $V_ф=\Phi(\lambda)$, то при определенной длине волны фазовая скорость двойной структуры, равная скорости света, есть мера ε'.

Расширение метрологических возможностей первичных измерительных преобразователей на диэлектрических волноводах (ДВВ) как волноводов поверхностных волн позволяет их комплексирование в устройствах измерения электро- и теплофизических параметров с гофрированными и спиральными замедляющими структурами с управляемым коэффициентом замедления. На рисунке 2 представлена обобщенная схема комбинированного преобразователя на ДВВ.

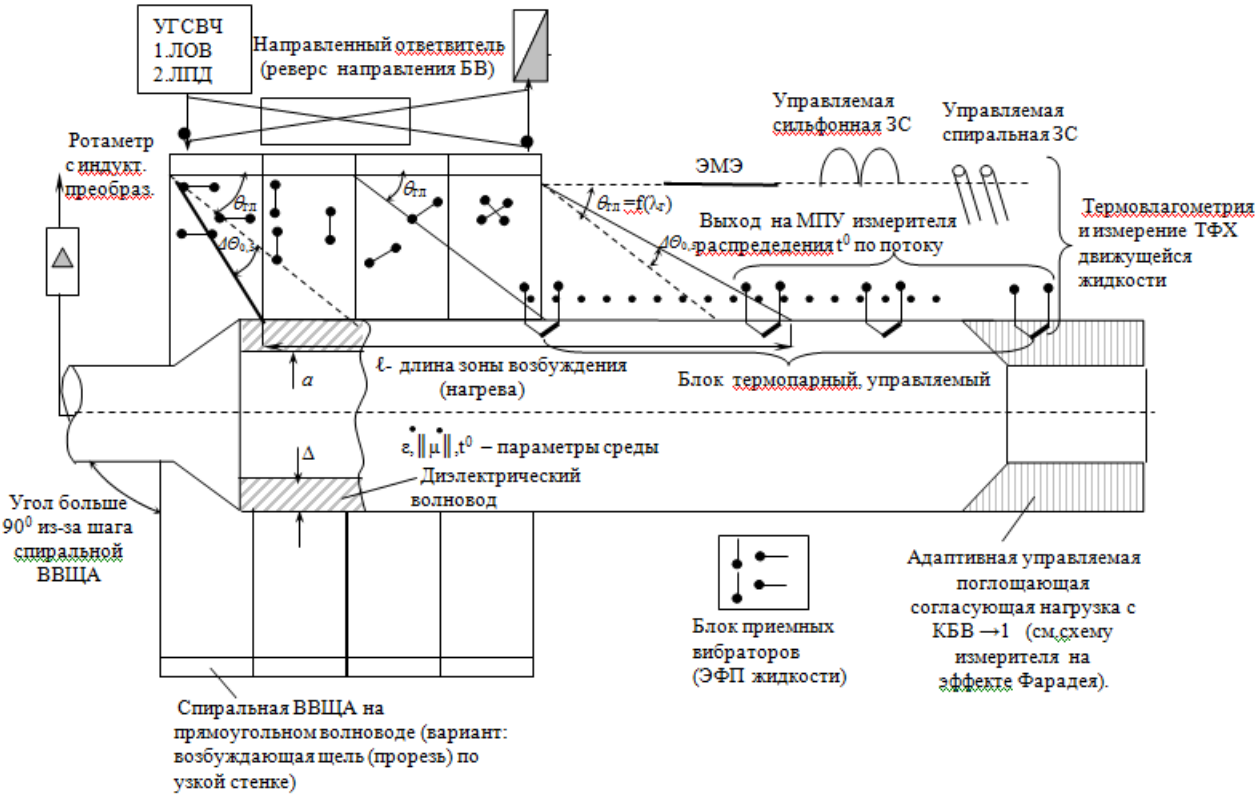


Рис.2. Обобщенная схема комбинированного преобразователя на ДВВ

Комплексирование позволяет совместно с управляемым возбудителем на волноводно-щелевой антенне (ВВЩА) повышать метрологические характеристики и возможности измерений путем разрешения задач:

1. задача оптимизации минимума быстрой волны;
2. задача импульсного СВЧ – нагрева;
3. эффективная реализация алгоритмов перемещения зоны возбуждения (нагрева) в пространстве и во времени, реверса бегущей волны и качания луча [2].

ЛИТЕРАТУРА

5. Федюнин, П.А. Микроволновая термовлагометрия/ Федюнин, П.А., Дмитриев Д.А., Воробьёв А.А., Чернышов В.Н. -М. :Машиностроение, 2004. – с.230.
6. Федюнин, П.А. Волноводно-антенные неразрушающие методы определения магнитодиэлектрических свойств жидких и твердых материалов: Дис. докт. техн. наук. - Тамбов: ТГТУ, 2007, 503 с.

Федюнин П.А.,
Казьмин А.И.,
Федюнин Д.П.,
Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина» (г. Воронеж)

СВЧ УСТРОЙСТВО АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Контроль качества жидких нефтепродуктов является актуальной задачей нефтехимической промышленности России, так как связан с созданием экологически чистых, высокоэффективных нефтепродуктов, способных конкурировать с западными по цене и качеству.

Для организации производства качественных топлив, а также для их выходного контроля необходим комплекс быстродействующих приборов, способных контролировать качество нефтепродуктов в динамическом и в статическом состояниях.

Существующие приборы обладают: низкой точностью, достоверностью и оперативностью проводимых измерений, из-за наличия гальванического контакта с исследуемым материалом, низкой точностью измерения содержания массовой доли механических примесей, сложностью эксплуатации и высокой стоимостью.

Таким образом, создание и внедрение новых устройств оперативного экспресс-контроля нефтепродуктов позволит предприятиям оптимизировать процесс производства, упорядочить ценообразование и продажу, исключить рекламации потребителя по качеству, укрепиться на мировом рынке нефтепродуктов.

Перспективными методами экспресс-контроля качества жидких нефтепродуктов являются *микроволновые волноводно-антенные методы*, суть которых заключается в том, что мера измеряемой величины есть результат оценки топологической деформации пространственно-временной структуры микроволнового излучения, взаимодействующего с объектом контроля [1].

В [1] были показаны простота и удобство применения трубчатого сосуда с анализируемой жидкостью. Очевидно, что в данном случае существует адаптация зоны взаимодействия поля бегущих волн с жидкостью в трубчатом сосуде к изменению её параметров. Это возможно если отрезок волновода будет представлять из себя гофрированный волновод (сильфон), размером которого можно управлять пневматически, что, безусловно, имеет перспективы применения в средствах аналитического контроля параметров нефтепродуктов.

Разработанный волноводно-сильфонный преобразователь содержит диэлектрический трубопровод, радиусом намного меньше радиуса сильфонного волновода и длины волны генератора, что можно считать сопряжение диэлектрического волновода (трубопровода с исследуемой жидкостью) с сильфоном условно-регулярным [2].

На рисунке 1 показано устройство волноводно - сильфонного преобразователя диэлектрической проницаемости в давление. Устройство состоит из сильфона (гофрированного участка волновода) 3, длина которого l линейно зависит от давления в нём. Сильфон является вставкой регулярного круглого волновода 3', в котором петлёй 5 возбуждается волна типа H_{01} от ГСВЧ (клемма 4) с постоянной длиной волны $\lambda_г$. Трубопровод 2, расположенный горизонтально и закреплённый вдоль оси волновода радиопрозрачными вставками 4, содержит анализируемую среду 1 с параметрами $\varepsilon_ж, \gamma_ж$, поступающую в зону взаимодействия через патрубки 2' и 2". Трубопровод выполнен из радиопрозрачного материала, с толщиной стенок Δ, влиянием которой на результаты измерений можно пренебречь. Измерительная кювета (сосуд) имеет в торцевых частях заостренную форму для уменьшения коэффициента отражения электромагнитной волны. Расчёты, приведенные в [2] показали, что оптимальный угол должен быть порядка 60-65 градусов. Клеммы Кл1 и Кл2 – выводы приемных штыревых вибраторов, предназначенных для сравнения фаз двух колебаний до и после сильфона, подключены через детекторы Дет1 и Дет2 и усилители постоянного тока УПТ2 и УПТ3 к дифференциальному векторному фазометру, вырабатывающему управляющий сигнал при отклонении разности фаз волны до и после сильфона от заданной величины $\Delta\varphi$ (π или 2π). Сигнал поступает через УПТ4 и АЦП2 на микропроцессорный блок управления МПБУ, которое вырабатывает сигнал управления на управляемый источник давления УИД, вырабатывающий пневмосигнал Р для изменения давления в сильфоне, т.е изменения его длины. Набег фазы зависит от переменной $l = f(P)$ и средней по объёму (зоне взаимодействия) диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ср}$.

В этом случае можно реализовать нулевой компенсационный метод измерения диэлектрической проницаемости через давление $P = f(\varepsilon_{ср})$ при постоянстве набега фазы $\Delta\varphi=\pi$ или $\Delta\varphi=2\pi$.

Рассмотрим случай распространения волны H_{01} в сильфонном отрезке нерегулярного волновода с целью получения статической характеристики, зависимости $P = f(\varepsilon_{ср})$.

Первоначально получим величину средней диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ср}$ по объёму взаимодействия ограниченного длиной сильфона l:

$$l = \lambda_{сильф} \text{ при } \Delta\varphi = 0{,}2\pi, \text{ или } l = (\lambda_{сильф} / 2) \text{ при } \Delta\varphi = \pm\pi,$$

здесь $\lambda_{сильф}$ - длина волны H_{01} в сильфонном отрезке.

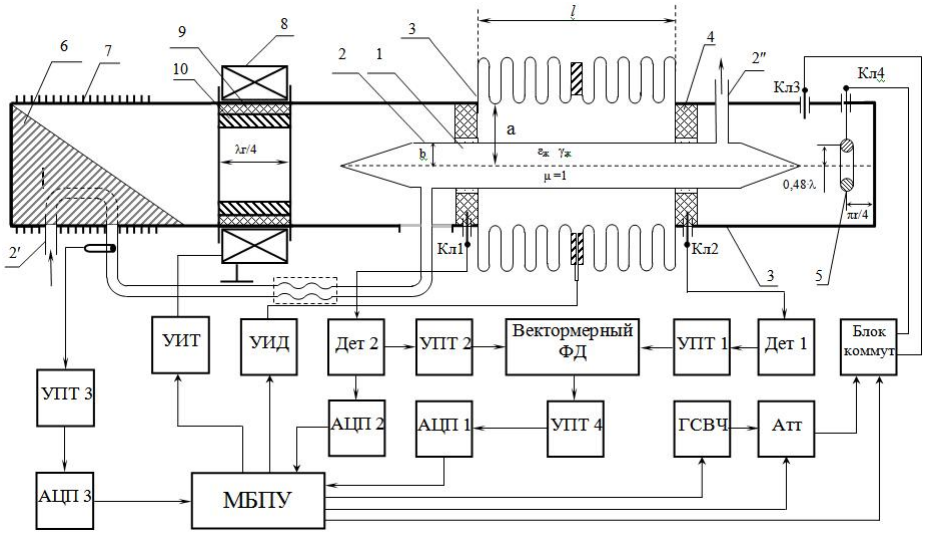


Рис. 1. Волноводно - сильфонный преобразователь диэлектрической проницаемости в давление

Оптимальным, является фиксированный набег фазы $\Delta\varphi = \pm\pi$, так как в этом случае измеритель выполняет роль устройства поиска нуля (минимума) разности двух противофазных когерентных колебаний (до и после сильфона) [3]. Величина этого минимума разности амплитудных (или действующих) значений двух колебаний позволяет судить о величине ослабления поля волны H_{01}, прошедшей длину l, что при практическом пренебрежении потерями в стенках сильфона и трубопровода на длине l даёт возможность определять по величине этого минимума проводимость жидкости $\gamma_ж$ (при $\gamma_ж = 0$ – минимум равен нулю).

С учётом тождественности мгновенной картины поля волны H_{01} на длине $l = (\lambda_{сильф} / 2)$ и колебаний H_{011} в ОР при его длине $l_{ср}=(\lambda_{сильф} / 2) = (\lambda_г / 2)$ (индекс p=1) величина $\varepsilon_{ср}$ определяется выражением

$$\sqrt{\varepsilon_{ср}} = F^{1/2}\{B + \varepsilon_{ж} A\} C^{-1}\{D + \varepsilon_{ж} E\}^{-1/2}.$$

Фазовая скорость волны H_{01} в сильфоне

$$V_{ф\,H01} = V_ф\,[1-(\lambda_г / \lambda_{крH01})^2]^{-1/2}, \qquad (1)$$

где $V_ф$ - скорость волны в свободном пространстве, заполненном диэлектриком с параметром $\varepsilon_{ср}$; $\lambda_{крH01}$ = 1,639a - критическая длина волны H_{01} в круглом волноводе.

Набег фазы

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi f_г}{V_{фH01}} l = k_ф \beta_г l = \beta_{сильф} l, \qquad (2)$$

где $\beta_г=(2\pi/\lambda_г)$; $k_ф$ - безразмерный фазовый коэффициент равный $k_ф = \sqrt{\varepsilon_{ср}}\sqrt{1-(\lambda_г / \lambda_{крH01})^2}$; $\beta_{сильф}$ - коэффициент распространения волны H_{01} в сильфоне с диэлектриком.

Пусть фиксированный набег фазы $\Delta\varphi = \pm\pi$ (или 2π). Тогда из (2) следует зависимость длины l отрезка сильфонного волновода от средней величины $\varepsilon_{ср}$, т.е.:

$$l = \frac{\lambda_г}{2}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{ср}}}\frac{1}{\sqrt{1-0.372(\lambda_г / a)^2}} = \frac{\Lambda}{2}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{ср}}} = \frac{\Lambda}{2}\frac{C\{D+\varepsilon E\}^{1/2}}{F^{1/2}\{B+\varepsilon A\}}, \qquad (3)$$

где Λ-длина волны в пустом отрезке сильфонного волновода, т.е. при $\varepsilon_ж$=1. Влиянием диэлектрической трубки на эту величину можно пренебречь.

Из выражения (3) следует:

- при $(\varepsilon_{ср})^{0,5}$=1, что соответствует минимальному значению диапазона измерения $\varepsilon_{ср}$=1 (пустая трубка), можно получить при заданных конструктивно параметрах сильфона (радиус сильфона a=0,02м) максимально возможную длину сильфона l_{max} $l_{max} = \frac{\lambda_г}{2}\frac{1}{\sqrt{1-0,372(\lambda_г / a)^2}}$.

Из выражения (3) видно, что базовую величину сильфона

$$l_0 = \frac{\Lambda}{2}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{ср.н}}} \qquad (4)$$

можно выбирать любую, конструктивно удобную, варьируя величину отношения $\lambda_г$/a, путем изменения $\lambda_г$.

Для построения нормированной по l_0 зависимости $l_н=f(\varepsilon_{ср})$ можно воспользоваться графиками зависимостей нормированных частот (длин волн) колебания H_{011}. Из [3] следует, что изменение длины сильфона Δl прямо пропорционально давлению и является функцией геометрии сильфона, его материала, числа гофр на единицу длины и т.д. Уравнение аналитической статической характеристики имеет вид

$$P = k_1 \frac{C\{D+\varepsilon E\}^{1/2} l_0}{F^{1/2}\{B+\varepsilon A\}\lambda_г\{1-k_2(\lambda_г / a)^2\}^{1/2}}, \qquad (5)$$

где k_1- коэффициент, учитывающий геометрические размеры сильфона.

Экспериментальная зависимость $P=f(C)$ эмульсии растворитель-мелко-дисперсный графит показана на рисунке 2 ($\varepsilon_{графит} < \varepsilon_{раст}$) сплошной линией.

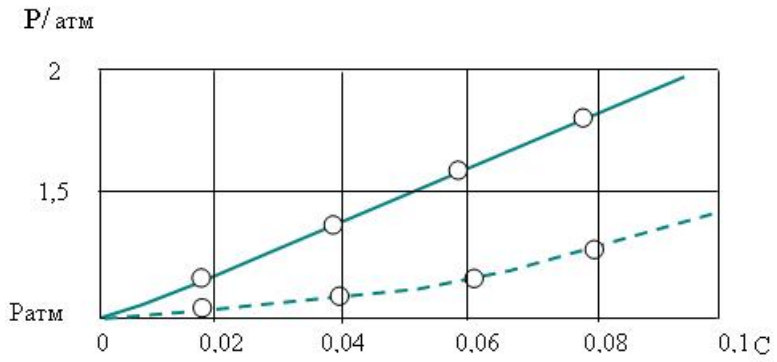


Рис. 2. Экспериментальная зависимость давления внутри сильфона от концентрации мелкодисперсного графита в жидкости

Устройство позволяет также измерять проводимость данных эмульсий более точно, так как затухание в стенках для волны H_{01} не превышает величины 0,001 дБ/м (для описанного устройства при l_0=0,1м).

Для того, чтобы измерения были точными, необходимо как можно больше снизить влияние на процесс измерения различных нешних факторов. Применительно к рассмотренному устройству основным источником погрешности измерений является режим работы измерителя в целом, т.е. режим в линии передачи – волноводе. Если не будет обеспечен режим бегущих волн, появятся отраженные волны, электромагнитное поле которых будет негативно влиять на процесс измерений. С целью обеспечения режима бегущих волн устройство содержит графитовый поглотительный конус 6 с каналом, управляемый четвертьволновой трансформатор, в который входит согласующий трансформатора 8, ферритовое кольцо 10, между которым и стенкой волновода 3 находится металлическое кольцо 9, изменяющее волновое сопротивление волновода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брандт А. А. Исследование диэлектриков на СВЧ. – М.: ГИФМЛ, 1963, 350 с.

2. Пащенко М.С. Преобразователь диэлектрической проницаемости жидкой среды в пневмосигнал/ М.С. Пащенко, П.А. Федюнин, А.И. Казьмин// Сборник статей по материалам Всероссийской НПК «Современные проблемы и перспективные направления развития авиационных комплексов и систем военного назначения, форм и способов их боевого применения. Ч.I Авиационные системы. Современное состояние и их влияние на безопасность полётов» Воронеж: ВАИУ, 2011, С. 185-189.

3. Федюнин П.А. Отрезки сильфонных волноводов как измерительные преобразователи величины диэлектрической проницаемости гетерогенных жидких сред/ П.А. Федюнин, А.И. Казьмин, М.С. Пащенко, Э.В. Марченко // Вестник военного авиационного инженерного университета №3. - Воронеж: ВАИУ, 2012, С. 117-127.

Хабиев А.Т.,
Казахский Национальный Технический университет им. К.И. Сатпаева;
Жешке Ж.,
Ланг Г.,
Технологический университет Хемнитц;
Селенова Б.С.,
Казахский Национальный Технический университет им. К.И. Сатпаева

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ МЕТОКСИ-, МЕТОКСИЭТОКСИ- И МЕТОКСИДИЭТОКСИКАРБОКСИЛАТОВ РУТЕНИЯ

В настоящей статье исследуется каталитическая активность карбоксилатов рутения в реакции гидрирования. Карбоксилатный комплекс рутения способен катализировать реакции гидрирования, изомеризации и карбонилирования. В отличие от синтеза Бианчи, Вилкинсона и Левиса для синтеза новых карбоксилатов рутения вместо уксусной кислоты к додекакарбонилтрирутению после добавления трифенилфосфина или трибутилфосфина применяли метокси-, метоксиэтокси- и метоксидиэтоксиуксусную кислоту. Наличие метокси- и этоксигрупп в составе этих соединений способствовало увеличению растворимости получаемых комплексов в органическом растворителе.

Эксперимент

Для синтеза новых карбоксилатов рутения (рисунок 2) был использован сходный с известным синтезом Бианчи [1] (рисунок 1) метод. Исходным рутенийсодержащим соединением в данном синтезе является додекакарбонилтрирутения.

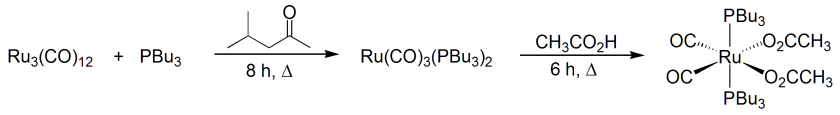


Рис.1. Метод синтеза карбоксилатов рутения на основе додекакарбонилтрирутения по Бианчи

В отличие от синтеза Бианчи для синтеза новых карбоксилатов рутения вместо уксусной кислоты к додекакарбонилтрирутению после добавления трифенилфосфина или трибутилфосфина применяли метокси-, метоксиэтокси- и метоксидиэтоксиуксусную кислоту. Полученные соединения имеют лучшую растворимость в органическом растворителе, чем при синтезе с использованием уксусной кислоты и достаточно стабильны [2-4].

Для синтеза указанных комплексов рутения использовали 0,2 г додекакарбонилтрирутения (0,31 ммоль) и избыток соответствующей карбоновой кислоты (0,4 ммоль). Далее данную смесь растворили в предварительно очищенном толуоле, а затем перемешивали магнитной мешалкой в атмосфере азота в течение четырех часов. После перемешивания прибавляли 1,14 ммоль трифенилфосфина или трибутилфосфина. Для очистки полученного конечного продукта была проведена перекристаллизация, а ротационный испаритель при давлении 70 мбар и температуре 40 ^{o}C был использован для удаления толуола. Для полного растворения сухого вещества прибавили покапельно небольшое количество дихлорметана и около 5-10 мл этанола для осаждения чистого вещества. Растворитель был удален горячим фильтрованием при температуре 78 ^{o}C.

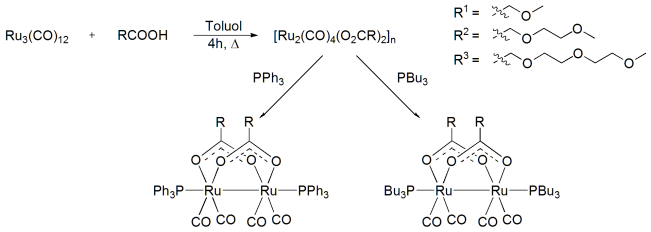


Рис. 2. Метод синтеза новых карбоксилатов рутения на основе додекакарбонилтрирутения

Полученные новые карбоксилаты рутения были анализированы методами РСА, ИК-спектроскопии, ^{1}H- , ^{13}C- и ^{31}P-ЯМР. Выход продукта реакции составил 95 - 100 %.

Гидрируемым веществом служил этилциннамат (этиловый эфир коричной кислоты), растворителем: толуол или смесь этанола и толуола в пропорции 1:1. Пики ^{1}H-ЯМР этилциннамата (этилового эфира коричной кислоты) показаны на рисунке 4. Скорость перемешивания в программе реактора была установлена в 1000 rpm. Все реакции гидрирования были проведены при температуре 85 °C в течение 15 ч. Этилциннамат имеет ^{1}H-ЯМР пики для водородов при двойной связи при 6.47 м.д. (около бензольного кольца) и 7.67 м.д. (около карбоксильной группы) соответственно. Двойная связь при реакции гидрирования разрушается и вместе с этим соответствующие CH-связи превращаются в соответствующие CH_2-связи при 2.937 м.д.

Для процесса гидрирования использовался многофазный параллельный реактор SPR16 производства фирмы AMTEC/Германия (рисунок 3). Выход реакции процесса гидрирования был оценен с помощью различий ^{1}H - ЯМР спектра до и после реакции.

Рис.3. Использованный для реакции гидрирования многофазный параллельный реактор SPR16 производства фирмы AMTEC/Германия.

Результаты и обсуждения

Рисунок 5 и 6 показывает зависимость выхода реакции катализаторов с заместителями R: 1, 2 и 3 (рисунок 2) с трифенилфосфином и трибутилфосфином соответственно от давления (40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 бар) в процессе гидрирования.

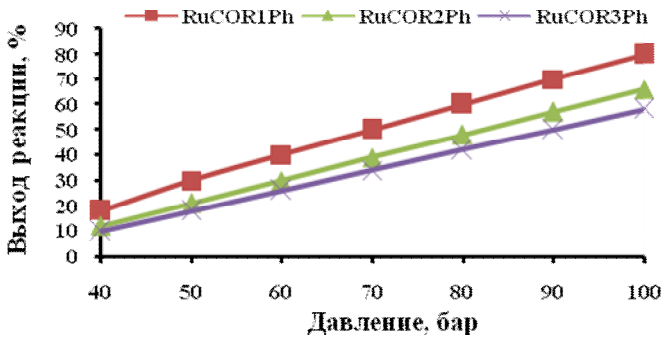


Рис.5. Зависимость выхода реакции катализаторов с заместителями R: 1, 2 и 3 с трифенилфосфином от давления при температуре 85 °C и скорости перешивания 1000 rpm в процессе гидрирования

Более высокую активность в процессе гидрирования этилциннамата с применением карбоксилатов рутения с трифенилфосфином имеет катализатор с метоксигруппой. Далее в ряду активности стоит катализатор с метоксиэтоксигруппой и самую низкую активность имеет карбосилат рутения с метоксидиэтоксигруппой. Максимальный выход реакции достигается для катализатора с R 1 при 100 бар и составляет порядка 80 %. Для последующих двух соответственно 65 и 58 %.

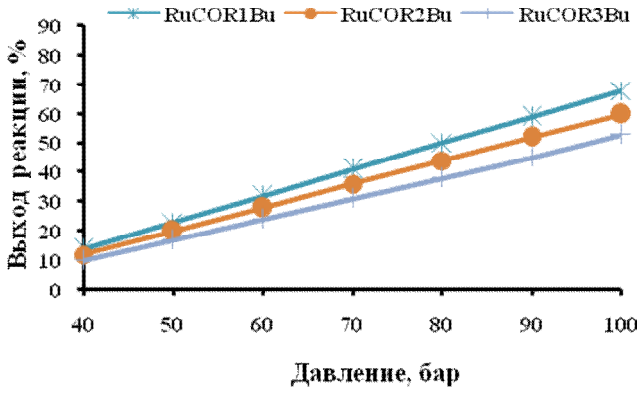


Рис.6. Зависимость выхода реакции катализаторов с заместителями R: 1, 2 и 3 с трибутилфосфином от давления (40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 бар) при температуре 85 °C и скорости перешивания 1000 rpm в процессе гидрирования

Аналогичный ряд активности катализаторов с трифенилфосфином имеют катализаторы с трибутилфосфином: R1>R2>R3. Самый активный из них с метоксигруппой достигает выхода 68 % при 100 бар, а остальные 60 и 50 % соответственно.

Заключение

Проанализировав результаты активности катализаторов с заместителями R: 1, 2 и 3 в реакции гидрирования этилциннамата (этилового эфира коричной кислоты), можно сказать, что катализатор с трифенилфосфином является, в общем, более активным катализатором, чем с применением трибутилфосфина. Более высокая активность карбоксилатов рутения с трифенилфосфином объясняется большей стерической требовательностью трифенилфосфина по сравнению с трибутилфосфином, а как следствие, большей стабильностью комплекса и лучшей активацией водородом. Комплексы с более короткой карбосигруппой (метокси-группа) являются более активными, чем с более длинными (метоксиэтокси- и метоксидиэтокси-группой). Причиной тому могут служить внутримолекулярные и межмолекулярные силы между атомами кислорода карбосигруппы, препятствующие активации комплекса рутения.

ЛИТЕРАТУРА

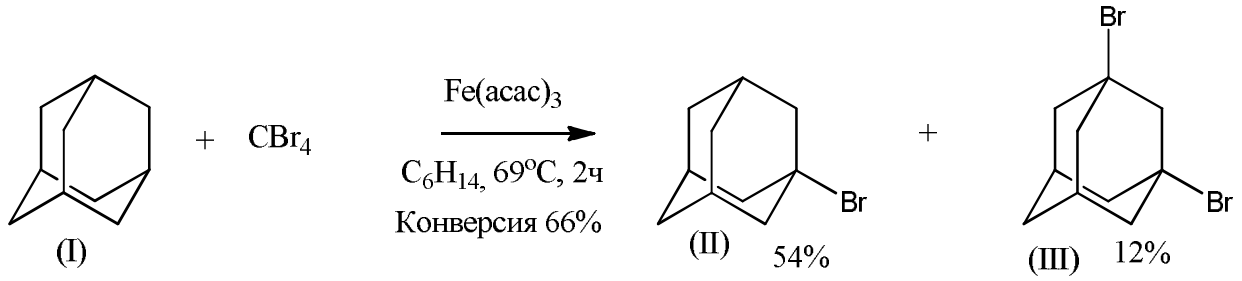
1. M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti, G. Petrucci, J. Organomet. Chem. 1983, 259, 207.

Хисамова Л.Ф.,
Щаднева Н.А.,
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,Уфа

БРОМИРОВАНИЕ АДАМАНТАНА С ПОМОЩЬЮ CBr_4 ПОД ДЕЙСТВИЕМ Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

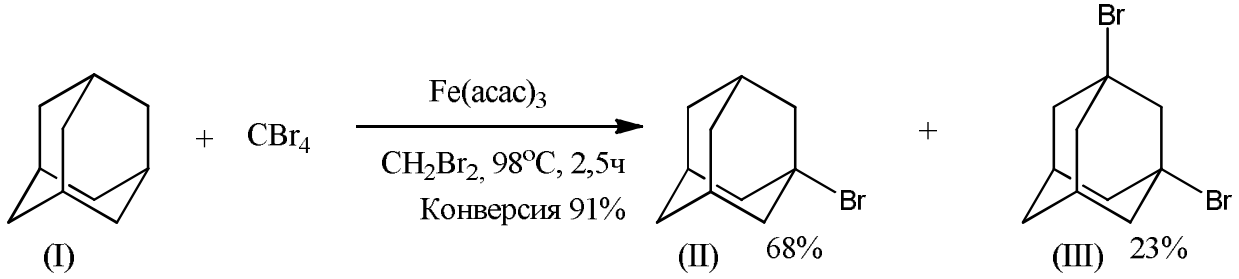
Бромпроизводные адамантана находят широкое применение в производстве термо- и хемостойких полимеров, служат исходным сырьём при получении лекарственных препаратов, антистатиков, мягчителей и текстильных химикатов, используются в синтезе других производных адамантана (амины, спирты, кислоты, нитрилы и т.д.) [1-3]

В настоящей работе осуществлено бромирование адамантана (I) с помощью тетрабромметана под действием следующих Fe-содержащих катализаторов: $Fe_2(CO)_9$, $Fe(acac)_2$, $Fe(acac)_3$, $Fe(C_8H_{15}O_2)_3$, лучшим из которых является $Fe(acac)_3$. Бромирование проходит исключительно по узловому атому адамантана(I).



Конверсия адамантана (I), выходы продуктов (II, III) зависят от природы растворителя. Так, при проведении реакции в гексане (69°C, 2ч) максимальная конверсия (I) составляет 66%, а выход 1-бромадамантана (II) – 54%. Более продолжительное нагревание нежелательно, т.к. наблюдается реакция бромирования растворителя.

Лучшим растворителем является бромистый метилен, в среде которого конверсия адамантана составила 91%, а выход (II) – 68%. При увеличении продолжительности реакции (>2,5 ч) состав продуктов реакции становится более сложным из-за образования полибромпроизводных.



Определены оптимальные мольные соотношения реагентов и катализатора, при которых конверсия адамантана достигает 91%: $[AdH]:[CBr_4]:[Kt]:[CH_2Br_2]$= 100:400:3÷5:2000÷4000.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стипендии Президента Российской Федерации на 2013-2015гг для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4810.2013.4)

ЛИТЕРАТУРА

1. Багрий, Е.И. Адамантаны / Е.И. Багрий. - Москва: Изд-во Наука, 1989.- 264 с.
2. Fort, R.C. Adamantane: The Chemistry of Diamond Molecules / R.C. Fort. - N.Y.: Dekker, 1976. - 385 p.
3. Моисеев, И.К. Реакция адамантана в электрофильных средах / И.К. Моисеев, Н.В.Макарова, М.Н.Земцова // Успехи химии, - 1999. – 12. – С.1102-1121.

Хуснутдинова Г.Р.,
Корнилова К.О.,
Земский Д.Н.,
Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский университет»

ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ АМИННЫХ ДОБАВОК

Причиной старения полимеров, крекинг-бензинов, жиров и т.д. являются нежелательные процессы окисления, подавление которых является важной проблемой в настоящее время. Многочисленные экспериментальные исследования процессов окисления органических соединений молекулярным кислородом свидетельствуют о том, что окисление всегда протекает по их самой слабой связи как цепная реакция или как радикально-цепной процесс. Характерная особенность радикально-окислительных процессов – возможность резкого замедления путем введения небольших количеств ингибиторов (стабилизаторов). В нашем случае в качестве ингибиторов применялись ароматические амины.

В работе был изучен процесс ингибированного и не ингибированного окисления этилбензола при экспериментальной идентификации ключевых реакций исследуемых механизмов, а также влияние структуры молекул важнейших классов ингибиторов на механизм и эффективность их действия.

В нашем исследовании участвовало 3 вида ингибиторов: ингибитор МОПА, ингибитор МОПА+КОН+29ОП и ингибитор МОПА+КОН+16ОП. Исследование показало, что для всех ингибиторов характерно резкое падение концентрации при отсутствии подачи кислорода, процесс окисления идет по единому механизму.

По экспериментальным данным определено, что ингибиторы аминного типа оказывают влияние на процесс окисления, замедляя его, также выявили прямолинейную зависимость увеличения концентрации перекисных соединений и молекулярной массы ингибитора. Процесс окисления затрудняет побочные реакции ингибитора. Для того чтобы ингибитор эффективно замедлял реакцию необходимо, чтобы скорости этих реакций были пренебрежимо малы по сравнению со скоростями обрыва цепи на ингибиторе.

Цыганов Д.Г.,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

РАЗВИТИЕ НЕФТЕХИМИИ РОССИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ И ГАЗА

Развиваясь ускоренными темпами нефтехимическая промышленность превратилась в развитую отрасль химической промышленности, определяющую темпы и масштабы химизации народного хозяйства, в первую очередь в части производства синтетических материалов, шин и резинотехнических изделий, агрохимических продуктов. Повышенные темпы развития нефтехимии обусловлены рядом специфических особенностей.

1. Нефтехимическая промышленность обеспечивает сырьем почти все отрасли химического производства, вырабатывающие синтетические материалы. Доля нефтехимического сырья, например, в производстве резинотехнических изделий и синтетических каучуков, приближается к 100%.

2. Нефтехимическая промышленность располагает надежной сырьевой базой. В настоящее время на нужды нефтехимии используется 7-8% нефти и газа, добываемых в стране. В США, где нефтехимическая промышленность наиболее развита, доля нефти и газа, используемые на химические нужды, не превышает 7%.

3. Развитие трубопроводного транспорта и расширение районов добычи сделали нефть и газ сырьем, распространенным в России практически повсеместно.

4. Нефтехимические предприятия, являющиеся весьма капиталоемкими и энергоемкими объектами, вырабатывают широкую номенклатуру товарных продуктов. Сооружение таких предприятий оказывается одним из важнейших звеньев в созданий крупных региональных промышленных узлов, располагающих значительными ресурсами сырья, топливами, энергии, а также мощными строительными организациями [1].

Среди товарных продуктов нефтехимической промышленности важное место занимают поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Поверхностно-активными веществами называют соединения, которые способны сорбироваться на границе раздела фаз, изменяя характер взаимодействия между этими фазами. Обычно эти вещества называют по признаку их применения: моющие вещества, эмульгаторы, деэмульгаторы, смачивающие средства.

Поверхностные явления лежат в основе многих процессов, имеющих важное промышленное значение: смачивание, эмульгирование, деэмульгирование, пенообразование и т.д. [2].

Около 60 % бюджета России формируется за счет сбыта и переработки углеводородного сырья. Если бы у нас не было огромных запасов углеводородного сырья, то страна жила бы сегодня значительно хуже. На ближайшее 10 лет курс на увеличение экспортных поставок углеводородного сырья остается неизменным. Но для обеспечения лидерства России в производстве и экспорте энергетического сырья, в первую очередь нефти и

газа, необходимо решить ряд сложных проблем с добычей и переработкой природных ресурсов. Сейчас большинство крупных месторождений находится в стадии падающей добычи при средней выработанности начальных запасов до 60 - 90 %.

Для долговременного экономического развития России единственным реальным сценарием является инновационно-ресурсный. Существенно и быстро повысить коэффициент нефтеизвлечения, эффективность и качество работ в нефтегазовом комплексе на современном этапе, можно только за счет химизации технологических процессов.

Важное значение в вопросах выбора национальных приоритетов приобретает повышение уровня и качества жизни граждан страны. С каждым годом увеличивается потребность населения в продуктах химического синтеза на основе углеводородного сырья.

Основными характеристиками, определяющими масштабы производства тех или иных ПАВ помимо их физико-химических свойств, являются их стоимость, наличие источников сырья и экологическая безопасность. Проблема синтеза хорошо биоразлагаемых ПАВ приобрела в настоящее время особенную актуальность.

Основная доля в структуре потребления анионных ПАВ для технических и бытовых целей, принадлежит синтетическим моющим средствам (СМС). А из последних, наибольшее значение сегодня имеют алкилбензолсульфонаты (АБС).

Однако экологические аспекты проблемы расширения производства СМС привели к снижению уровня выпуска АБС, поскольку они не подвергаются полному биохимическому разложению из-за наличия ароматического кольца. К числу практически полностью биоразлагаемых относятся олефинсульфонаты, производство которых стало бурно развиваться за рубежом в 1970-х годах.

К другой группе ионогенных ПАВ относятся катионоактивные, объемы производства которых значительно меньше анионоактивных. Это связано с повышенной стоимостью катионных ПАВ, обусловленной в свою очередь, дорогостоящим сырьем и процессом существующего синтеза. Тем не менее, они все более широко применяются в промышленности в качестве ингибиторов и гидрофобизаторов из-за их высокой технико-экономической эффективности даже при низких концентрациях.

В последние годы потребность в ингибиторах коррозии возрастает, вследствие повышения концентрации кислых составляющих в поступающих на переработку нефти и газа, а также в связи с применением методов увеличения и интенсификации нефтегазодобычи на месторождениях (особенно при кислотной обработке нефтегазонасыщеных пластов и, отчасти вследствие применения деэмульгаторов).

Преимущество ингибиторов коррозии, отложений асфальтосмолистых веществ и гидратации глин, необходимых для повышения эффективности и качества работ в различных нефтегазовых процессах заключается в том, что их можно вводить в агрессивные среды и технологические жидкости в небольшом количестве практически на любом участке функционирующей системы без существенного вмешательства в технологические процессы бурения и капитального ремонта скважин, добычи и транспортирования нефти [3].

Ведущую роль в химической подготовки нефти и газа играют поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые используются как в качестве химических реагентов для стабилизации и интенсификации добычи нефти, так и для подготовки нефти до соответствующего качества по ГОСТ Р 51858 – 2002 [4]. В настоящее время большинство химических реагентов, деэмульгаторов, применяемые на крупнейших нефтяных месторождениях России, состоят из отечественных продуктов нефтехимической промышленности. Потребность этих реагентов из года в год увеличивается, что может привести в конечном итоге к дефициту сырья для их производства. Важно отметить, что качество выпускаемой нефтехимической продукций отражается на качестве производимых отечественных реагентов - деэмульгаторов, которые свою очередь определяют как эффективность химической технологий подготовки нефти и газа, так и качество товарной нефти.

Вступление нефтяных месторождений в позднюю стадию разработки характеризуется значительным обводнением пластов и продукции скважин, с образованием устойчивых к разрушению водонефтяных эмульсий. Неэффективное разрушение водонефтяных эмульсий приводит к образованию в отстойных и резервуарных аппаратах вторичных эмульсий – промежуточных слоев, которые увеличивают капитальные затраты и ухудшают качество подготавливаемой нефти. Решение данной проблемы возможно только с применением качественных деэмульгаторов. Деэмульгаторы играют важную роль в процессе обезвоживания и обессоливания нефти, оказывают большое влияние на качество подготавливаемой нефти. Деэмульгаторы должны обладать комплексом свойств, наиболее важным из которых является деэмульгирующая активность. Особые требования предъявляются к деэмульгаторам в связи с образованием сложных для разрушения водонефтяных эмульсий, необходимостью снижения себестоимости подготовки нефти [5].

Поэтому от развития нефтехимического комплекса России зависит дальнейшее развитие и повышение эффективности химической технологий подготовки нефти и газа. Поскольку для решения многих технологических задач требуются только качественные химические реагенты, позволяющие обеспечить наибольший эффект действия, снизить затраты на подготовку.

Таким образом, актуальными остаются вопросы развития, модернизации и совершенствования нефтехимических производств с целью увеличения мощности и повышения качества выпускаемой продукций для повышения эффективности нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности России в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т.1 / Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.

2. В.Вынту. Технология нефтехимических производств. – Л.: Химия, 1968. – 352 с.

3. Петров Н. А. Синтез анионных и катионных ПАВ для применения в нефтяной промышленности / Н.А Петров, В.М. Юрьев, А.И. Хисаева: Учеб. пособие/ УГНТУ. – Уфа, 2008. – 54 с.

4. ГОСТ Р 51858 – 2002. Нефть. Общие технические условия.

5. Сахабутдинов Р.З., Губайдуллин Ф.Р., Хамидуллин Р.Ф. Контроль качества сырой нефти, поступающей на подготовку. Метод. указания – Казань: КГТУ, 2009. – 23 с.

Ягудина Д.И.,
Садретдинов И.Ф.,
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа
Султанбекова И.А.,
ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗБЫТКА СПИРТА НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ПЛАСТИФИКАТОРА ДИИЗОНОНИЛФТАЛАТА

Развитие производства пластификатора диизононилфталата (ДИНФ) на основе изононилового спирта является одной из важнейших задач нефтехимической промышленности России, т.к. наблюдается непрерывное увеличение спроса на высококачественные фталатные пластификаторы [1].

В России ДИНФ практически не производится из-за отсутствия собственных мощностей по выпуску изононилового спирта [2].

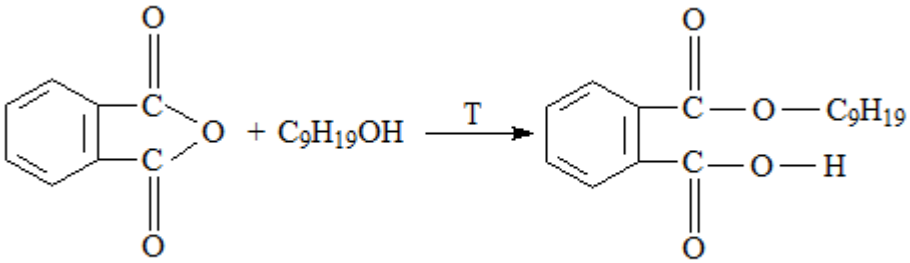
Использование ДИНФ при пластификации ПВХ придает готовым изделиям повышенную устойчивость и прочность при механическом износе, морозоустойчивость, гибкость [3]. Необходимо отметить, что изделия из ПВХ, пластифицированные ДИНФ, более экологичны, по сравнению с аналогичными изделиями, пластифицированными ДОФ [4].

В связи с этим, нами была разработана методика получения ДИНФ в лабораторных условиях и изучено влияние избытка изононилового спирта на ведение процесса этерификации.

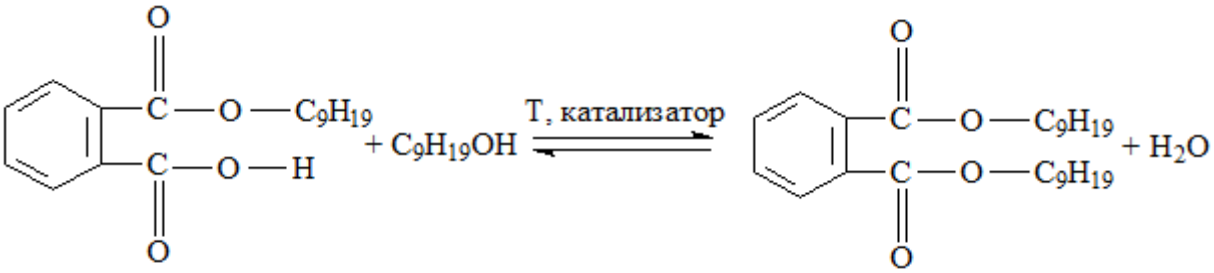
Пластификатор ДИНФ получали этерификацией фталевого ангидрида (производства цеха №48 ОАО «Газпром нефтехим Салават») изонониловым спиртом (производства компании «ExxonMobil Chemical») в присутствии катализатора тетробутокститана.

Реакция этерификации фталевого ангидрида изонониловым спиртом протекает в две стадии:

1) получение моноизононилфталата этерификацией фталевого ангидрида изонониловым спиртом без катализатора:



2) этерификация моноизононилфталата изонониловым спиртом в присутствии катализатора:



Последняя реакция является обратимой и лимитирующей. Для смещения равновесия в сторону образования сложного эфира необходим избыток спирта, а вода, образовавшаяся в ходе реакции, должна удаляться из реакционной смеси [5].

Синтез ДИНФ на титанорганическом катализаторе состоит из следующих стадий [5]:

1) этерификация фталевого ангидрида изонониловым спиртом;

2) удаление избытка спирта под вакуумом;

3) нейтрализация эфира-сырца раствором карбоната натрия (удаление не вступившего в реакцию моноалкилфталата) и разрушение катализатора;

4) промывка дистиллированной водой;

5) отгонка летучих соединений под вакуумом;

6) осветление эфира-сырца смесью глины и угля, фильтрация готового продукта.

Было установлено, что увеличение избытка изононилового спирта ведет к уменьшению кислотного числа (КЧ) и продолжительности процесса этерификации (таблица 1). Оптимальные результаты получены при избытке спирта 30 % мол. по отношению к фталевому ангидриду. Как правило, в промышленности не рекомендуется применять избыток спирта выше 30 % при производстве высших фталатов, т.к. увеличиваются расходы на испарение и конденсацию водно-спиртового азеотропа.

Необходимо отметить, что в лабораторных условиях при использовании 40 %-го избытка изононилового спирта наблюдалось сильное вскипание реакционной смеси, сопровождающееся частичным перебросом содержимого реактора в ловушку Дина-Старка.

Таблица 1

Изменение кислотного числа в ходе реакции при различном содержании избытка изононилового спирта

Время, мин	КЧ, мг КОН/г для образца №1 (20 % мол. избытка ИНС)	КЧ, мг КОН/г для образца №2 (30 % мол. избытка ИНС)	КЧ, мг КОН/г для образца №3 (40 % мол. избытка ИНС)
30	117,7	102	101,8
60	55,87	53,9	55,34
120	25,69	25,75	3
180	21,69	14,02	1,36
240	9,05	3,66	0,97
300	2,3	0,46	0,3
360	0,75	-	-

«-» - отбор проб прекращен при кислотном числе реакционной массы менее 1 мг КОН/г (конверсия фталевого ангидрида > 99 %).

Полученные образцы анализировали согласно ГОСТ 8728-88 и сравнивали по выборочным показателям с товарным пластификатором ДИНФ компании «ExxonMobil Chemical» (таблица 2).

Таблица 2

Сравнительная характеристика пластификаторов ДИНФ

Показатель	Образец №1 (20 % мол. избытка ИНС)	Образец №2 (30 % мол. избытка ИНС)	Образец №3 (40 % мол. избытка ИНС)	ДИНФ (CAS Number 68515-48-0)
Вязкость при 20 °С, мПа·с	86,83	69	95,6	85-105
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,970	0,963	0,971	0,970-0,974
Содержание воды, % масс.	< 0,05	< 0,05	< 0,05	≤ 0,05
Кислотное число, мг КОН/г	0,07	0,07	0,07	≤ 0,07
Содержание летучих веществ, % масс.	0,09	0,09	0,045	-

Результаты показывают, что синтезированные образцы №1 и №3 соответствуют требованиям к качеству товарного ДИНФ компании «ExxonMobil Chemical».

Из-за неполного отгона на стадии удаления избытка спирта из эфира-сырца образец №2 имеет более низкую вязкость и плотность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эволюция рынка ПВХ-пластикатов: первый шаг – постепенное замещение ДОФ на ДИНФ, второй – снижение цен / А. Дугин // ХИМкурьер. – 2012. – №15 (358). – С. 20-21.

2. Инновационные направления в химии / В. Байбурский, В. Яковлев // The chemical Journal. – Май 2008. – С.39.

3. Рынок полимерных добавок – в долларах и килограммах // ХИМкурьер. – 2012. – №15 (358). – С. 14-16.

4. Are the flexible PVC strips & sheets the same? Racing ahead for safety and environment focus on plasticizer and safety. – June 2008. Режим доступа: http://www.refricentro.cl/destacados/biblioteca-tecn?task=document.viewdoc&id=57

5. Eco-profile of high volume commodity phthalate esters (DEHP/DINP/DIDP) / ECOBILAN. – January 2001. Режим доступа: http://www.ecpi.org/upload/documents/webpage/document31.pdf