

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ**

УДК 543.544:547.652

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА  
ЗАВОДА «ПОЛИМИР» ОАО «НАФТАН»****Е.В. КАЗАК***(Представлено: канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ; канд. техн. наук Ю.А. БУЛАВКА)*

*Демонстрируются результаты хроматографического анализа состава тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан», характеризуемая высокой степенью ароматичности и уникальностью индивидуального химического состава. Рассмотрены основные направления применения компонентов фракций тяжелой смолы пиролиза в различных отраслях нефтехимической промышленности.*

Одним из жидких побочных продуктов пиролиза углеводородного сырья является тяжелая смола пиролиза (ТСП) – это углеводородная фракция с температурой кипения выше 170°C. По литературным данным, выход тяжелой смолы пиролиза составляет 6...8% от массы газообразных продуктов пиролиза. Только в России производство тяжелой смолы пиролиза составляет от 243 000 до 325 000 тонн в год [1]. В Республике Беларусь, в частности, на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» объемы выработки тяжелой смолы пиролиза достигают 12000...16000 тонн в год. Вопрос рационального использования ТСП остро актуален в связи с приближением крупной реконструкцией и модернизацией завода, одной из целей которой является увеличение мощности предприятия, что приведет к увеличению количества побочных продуктов и обострению проблем, связанных с их сбытом.

*Целью работы* является хроматографический анализ группового и индивидуального состава тяжелой смолы пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» и исследование возможных направлений применения компонентов, входящих в состав ТСП для получения высококачественной и востребованной продукции.

**Методы исследований.** Выполнена разгонка ТСП производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» по Энглеру по ГОСТ 2177-82 на три жидкие углеводородные фракции: н.к. ...180 °С; 180...210 °С, 210...230 °С; твердый остаток – пек. Исследование состава трех жидких фракций тяжелой смолы пиролиза проведено методом газожидкостной хроматографии по СТБ 1561-2005 (ASTM D 2360-04), позволяющей с высокой точностью идентифицировать ингредиенты сложной смеси и приблизительно, по площади пиков, оценить их количественное содержание.

**Результаты и их обсуждение.** В результате фракционной разгонки ТСП по Энглеру выход фракций: н.к. ...180 °С составил 1,89% масс., фр. 180...210°C – 18,76% масс., фр. 210...230 °С – 14,45% масс. и полутвердого неперегоняющегося остатка полимерной природы *пека* – 64,9% масс. Таким образом, ТСП производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» содержит около 35% жидкого концентрата, что составляет около 5,6 тыс. тонн в год.

В таблице 1 представлены данные по групповому углеводородному составу отдельных фракций тяжелой смолы пиролиза, произведенной на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», данные получены анализом результатов газожидкостной хроматографии каждой фракции.

Таблица 1 – Группой углеводородный состав отдельных фракций тяжелой смолы пиролиза

Группы углеводородов	Фракции тяжелой смолы пиролиза, в % масс.			
	н.к. ...180 °С	180...210 °С	210...230 °С	суммарная фракция (н.к. ...230 °С), жидкий концентрат
Парафины	2,04	0,94	0,43	0,79
Изопарафины	10,96	13,29	14,04	13,47
Ароматика	62,82	66,30	70,47	67,82
Нафтены	7,30	5,26	1,94	4,00
Олефины	13,09	5,26	3,43	6,70
Неизвестные	3,79	5,64	9,69	7,22

Таким образом, жидкий концентрат тяжелой смолы пиролиза представляют собой смесь различных групп углеводородов, в первую очередь ароматических, как моноциклических, так и полициклических. Также во всех фракциях присутствуют изопарафины, непредельные, нафтеновые и парафиновые

углеводороды. Значительную долю представляют неидентифицированные компоненты. В жидком концентрате тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» идентифицировано более 225 индивидуальных веществ.

В суммарной фракции ТСП н.к. ...230 °С присутствуют в небольшом количестве до 0,8% масс. парафиновые углеводороды от пентана (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) до гексадекана (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>), замечено, что н-алканы сконцентрированы преимущественно во фракции н.к. ...180 °С.

Циклоалканов в четыре раза больше по массовому содержанию, чем н-алканов, и они также сосредоточены во фракции н.к. ...180 °С. Обнаружено более 60 представителей нафтеннов, преобладают: 1-метил-транс-4-изопропилциклогексан (0,33% масс.), н-бутилциклогексан (0,30% масс.), метилциклопентан (0,23% масс.), циклогексан и метилциклогексан по 0,03% масс. каждого.

Общее содержание непредельных углеводородов во фракции ТСП, выкипающей до 230 °С составляет 6,70 % масс., они, так же как парафины и нафтены, сосредоточены во фракции ТСП н.к. ...180 °С.

Второе ранговое место по массовому содержанию занимают изопарафиновые углеводороды, около 13,47% масс. жидкого концентрата. Идентифицировано более 80 представителей изопарафинов: 2,5-диметилгектан (0,19% масс.); 2,4-диметилпентан (0,18% масс.); 3-этилнонан (0,17% масс.); 5-метилнонан (0,09% масс.); 2,2,3-триметилпентан (0,09% масс.); по 0,05% масс. 3-метилгексана; 2,5-диметилгексана; 2,4-диметилгексан; 2,4-диметилгектан.

Среди всех групп углеводородов лидируют по содержанию (около 68% масс.) в жидком концентрате ТСП ароматические углеводороды сложного химического состава. Обнаружено более 75 представителей этой группы и их содержание растет с утяжелением фракционного состава ТСП.

В таблице 2 приведены основные индивидуальные ароматические компоненты, входящие в состав жидкого концентрата тяжелой смолы пиролиза, выкипающего до 230 °С.

Таблица 2 – Индивидуальный состав ароматических углеводородов отдельных фракций ТСП

№ п/п	Индивидуальный ароматический углеводород	Фракции тяжелой смолы пиролиза, в % масс.			
		н.к. ...180 °С	180...210 °С	210...230 °С	н.к. ...230 °С
1	нафталин	2,98	14,97	23,91	18,00
2	1-метил-2-изопропилбензол	4,16	13,69	9,28	11,36
3	2-метилнафталин	0,44	2,62	7,53	4,52
4	4-метилиндан	1,23	4,03	4,91	4,24
5	1-метил нафталин	0,3	1,69	5,24	3,08
6	1-метил-3-изопропилбензол	1,19	3,02	1,35	2,23
7	н-пентилбензол	–	1,48	1,98	1,61
8	2,3-дигидроинден	8,12	1,25	0,74	1,41
9	трет-бутилбензол	1,03	1,88	0,37	1,21
10	1,2,3-триметилбензол	0,62	1,56	0,51	1,08
11	1-метил-3-н-пропилбензол	0,54	1,4	0,59	1,02
12	1,2,4-триметилбензол	0,69	1,49	0,45	1,02
13	бифенил	0,08	0,49	1,63	0,94
14	2-метилиндан	0,19	0,85	1,11	0,92
15	1,3-диметил-4-этилбензол	0,38	1,12	0,71	0,91
16	толуол	9,25	0,68	–	0,86
17	бензол	11,34	0,34	–	0,79
18	1,2-диметил-3-этилбензол	4,09	0,75	0,19	0,70
19	1-метил-2-этилбензол	0,65	1,06	0,22	0,69
20	1,3-диметил-2-этилбензол	3,75	0,84	0,05	0,67
21	1,2-диметил-4-этилбензол	0,19	0,69	0,71	0,67
22	1,3-диизопропилбензол	0,45	0,48	0,69	0,56
23	5-метилиндан	0,12	0,5	0,68	0,55
24	1-метил-3-этилбензол	0,57	0,76	0,18	0,51
25	1,8-диметилнафталин	0,06	0,22	0,8	0,45
26	1,3-диметил-5-этилбензол	0,21	0,51	0,25	0,39
27	1-метил-4-н-пентилбензол	0,03	0,27	0,48	0,34
28	1,4-диметилнафталин	0,08	0,17	0,58	0,33
29	1,4-диметил-2-этилбензол	0,13	0,4	0,21	0,31
30	1-метил-4-н-пропилбензол	0,18	0,41	0,19	0,31

№ п/п	Индивидуальный ароматический углеводород	Фракции тяжелой смолы пиролиза, в % масс.			
		н.к. ...180°C	180...210°C	210...230°C	н.к. ...230°C
31	1-метил-4-трет-бутилбензол	1,72	0,27	0,13	0,29
32	1,2,3,5-тетраметилбензол	0,3	0,34	0,22	0,29
33	трет-1-бутил-3,5-диметилбензол	1,46	0,27	0,14	0,28
34	1,3,5-триметилбензол	0,31	0,45	0,05	0,28
35	2,6-диметилнафталин	0,08	0,12	0,48	0,27
36	м-ксилол	1	0,38	0,02	0,27
37	2-метилбутилбензол	0,1	0,23	0,33	0,26
38	о-ксилол	0,64	0,36	0,02	0,24
39	н-гексилбензол	0,03	0,32	0,15	0,23
40	1-метил-4-этилбензол	0,25	0,34	0,09	0,23
41	1,2,4,5-тетраметилбензол	0,01	0,38	0,06	0,23
42	2,3-диметил нафталин	0,04	0,09	0,39	0,21
43	1-метил-3-н-бутилбензол	0,06	0,23	0,2	0,21
44	пентаметилбензол	0,06	0,15	0,28	0,20
45	этилбензол	0,71	0,24	0,06	0,19
46	1-метил-2-н-пропилбензол	0,09	0,23	0,1	0,17
47	1,2-диизопропилбензол	–	0,16	0,18	0,16
48	1-этил-2-н-пропилбензол	0,11	0,17	0,15	0,16
49	н-пропилбензол	0,21	0,24	0,03	0,15
50	2,7-диметилнафталин	0,01	0,08	0,25	0,15
51	1,3-диметилнафталин	0,01	0,07	0,23	0,13
52	п-ксилол	0,44	0,16	0,03	0,12
53	трет-1-бутил-4-этилбензол	0,01	0,11	0,14	0,12
54	1,5-диметилнафталин	0,01	0,05	0,21	0,11
55	1,3-диэтил бензол	0,28	0,08	0,11	0,10
56	1,3-дипропилбензол	0,01	0,05	0,17	0,10
57	1,2,4-триэтилбензол	0,05	0,1	0,09	0,09
58	н-бутилбензол	0,05	0,13	0,05	0,09
59	н-октилбензол	0,01	0,01	0,16	0,07
60	α-метилбифенил	0,01	0,11	0,03	0,07
61	1,3,5-триэтилбензол	–	0,07	0,08	0,07
62	1,4-диэтилбензол	1,24	–	–	0,07
63	1,4-диизопропилбензол	0,03	0,07	0,06	0,06
64	1-этил-4-изопропилбензол	0,08	0,09	–	0,05
65	1,2-диэтилбензол	0,02	0,07	0,01	0,04
66	изопропилбензол	0,03	0,05	0,02	0,04
67	н-нонилбензол	0,01	0,01	0,07	0,03
68	1-метил-4-изопропилбензол	0,01	0,04	0,03	0,03
69	н-гептилбензол	0,02	0,02	0,05	0,03
70	трет-1-бутил-2-метилбензол	0,02	0,05	0,01	0,03
71	изопентилбензол	–	0,02	–	0,01
72	втор-бутилбензол	–	–	0,02	0,01
73	втор-пентилбензол	0,05	–	0,01	0,01
74	1,2,3,4-тетрагидронафталин	0,03	–	–	<0,01
75	изобутилбензол	0,02	–	–	<0,01

Таким образом, основным компонентом жидкого продукта тяжелой смолы пиролиза, выкипающего до 230 °С, является нафталин и его алкилпроизводные (метилнафталины и диметилнафталины), общее содержание которых более 27,3% масс.

*Нафталин* является ценным сырьем для химической промышленности, используется для синтеза моно- и полисульфокислот, нитрозамещенных и многочисленных продуктов их дальнейшей переработки, в производстве фталевого ангидрида, применяется для получения красителей и взрывчатых веществ, сефина, в медицине и др. [2–5]. Выход нафталина на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» из фракции ТСП, выкипающей до 230 °С, может составить около 1000 тонн в год.

Метилнафталины применяют как инсектициды, растворители и исходные вещества в синтезе красителей, для получения сульфокислот моно- и диметилнафталинов, используемых как поверхностно-активные вещества (ПАВ), кроме того:

- *2-метилнафталин* является ценным сырьем для производства синтетического витамина К<sub>3</sub> (2-метил-1,4-нафтохинона, менадиона), который широко используется в медицине как препарат для повышения свертываемости крови и обладает более высокой антигеморрагической активностью по сравнению с природными витаминами К<sub>1</sub> и К<sub>2</sub> [6]. Следует заметить, что промышленный синтез витамина К<sub>3</sub> осуществляют из 2-метилнафталина получаемого путем перегонки каменноугольной смолы;

- *1-метилнафталин* является эталоном при определении цетанового числа дизельного топлива (для 1-метилнафталина принято равным нулю);

- *1,4-диметилнафталин* применяется для подавления прорастания картофеля и овощей (100 мг/кг);

- *2,6-диметилнафталин* окисляют в 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту, применяемую в производстве полиэфиров и полиамидов.

Теоретический выход 2-метилнафталина из жидкого продукта ТСП может достигать 250 тонн в год; 1-метилнафталина – 170 тонн в год; 1,4-диметилнафталина – 18 тонн в год; 2,6-диметилнафталина – около 15 тонн в год.

Следует также обратить внимание на цимолы жидкого продукта ТСП, которые могут найти широкое применение для синтеза крезолов, высокоэффективных антиоксидантов, фталевых кислот (преимущественно изофталевой и терефталевой кислот), ароматизаторов и др. [6]. Использование цимолов в нефтехимическом синтезе позволяет расширить сырьевую базу получения алкилароматических углеводородов, предполагающее к тому же замену бензола на менее дефицитный толуол [7; 8]. Теоретический выход цимолов из фракции ТСП, выкипающей до 230 °С может составить: для *1-метил-2-изопропилбензола* около 630 тонн в год; *1-метил-3-изопропилбензола* – около 125 тонн в год; *1-метил-4-изопропилбензола* – около 2 тонн в год.

Индан (*2,3-дигидроинден*) является исходным веществом для синтеза 2-, 4- и 5-инданолов, которые используются при получении лекарственных средств [5]. Теоретический выход индана из жидкой фракции может достигать 80 тонн в год.

*Трет-бутилбензол* является исходным соединением при получении ценных душистых веществ, а также применяется как растворитель и сырье для алкилполистиролов [5]. Потенциально возможно организовать производство из жидкого продукта ТСП трет-бутилбензола до 68 тонн в год.

Псевдокумол (*1,2,4-триметилбензол*) применяют в производстве тримеллитовой кислоты и ее ангидрида, псевдокумидина, витамина Е [5]. Теоретический выход 1,2,4-триметилбензола из жидкой фракции может быть более 55 тонн в год.

*Бифенил* применяется как прекурсор в синтезе полихлорированных дифенилов, а также других соединений, используемых как эмульгаторы, инсектициды и красители [5]. Возможно выделение из жидкого продукта ТСП около 50 тонн бифенила в год.

Важнейшими сырьевыми компонентами нефтехимического производства являются *бензол* и *толуол*. *Бензол* применяется в основном в производстве этилбензола, кумола и циклогексана. На основе бензола получают различные полупродукты (сульфо-, нитро-, галоген-, алкил-, арил-, ацетилбензолы и др.), используемые в дальнейшем для получения синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, красителей, ПАВ, инсектицидов, лекарственных веществ [3]. *Толуол* применяется для производства бензола, бензойной кислоты, нитротолуолов (в том числе тринитротолуола), толуилендиизоцианатов (через динитротолуол и толуилендиамин) бензилхлорида и других органических веществ. *Толуол* является растворителем для многих полимеров, входит в состав различных товарных растворителей для лаков и красок, является компонентом высокооктанового моторного топлива [3]. Бензол может быть получен каталитическим гидродеалкилированием алкилароматических углеводородов, входящих в состав жидкого продукта ТСП: гемеллитола (*1,2,3-триметилбензола*), псевдокумола (*1,2,4-триметилбензола*), мезитилен (*1,3,5-триметилбензол*), ксилолов, толуола и др.

Остаток разгонки ТСП целесообразно использовать как сырье для производства пеков и углеродных волокон с применением каталитических процессов на основе реакций поликонденсации [9].

**Заключение.** Результаты хроматографического анализа состава тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» позволили установить, что жидкий концентрат ТСП представляет собой смесь различных групп углеводородов, преимущественно ароматических (основным компонентом ароматики является нафталин и его алкилпроизводные) и имеются различные пути рациональных и эффективных способов дальнейшего квалифицированного использования индивидуальных углеводородов ТСП в производстве каучуков, пластмасс, волокон, красителей, ПАВ, растворителей, инсектицидов, лекарст-

венных веществ и др. Абсолютные количества определенных веществ достаточно велики, потенциально возможно в промышленном масштабе организовать их извлечение из ТСП в чистом виде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nakamura, D.N. Global ethylene capacity increases slightly in 06 / D.N. Nakamura // Oil and Gas Journal. – 2007. – Vol. 105, № 27. – P. 45–48.
2. Якубовский, С.Ф. Сравнительная оценка растворяющей способности углеводородов и спиртов по отношению к нафталину / С.Ф. Якубовский, Ю.А. Булавка, Е.В. Казак // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. – 2016. – № 3. – С. 160–163.
3. Соколов, В.З. Производство и использование ароматических углеводородов / В.З. Соколов, Г.Д. Харлампович. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
4. Гуревич, Д.А. Фталевый ангидрид / Д.А. Гуревич. – М. : Химия, 1968. – 233.
5. Доналдсон, Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда: пер. с англ. / Н. Доналдсон. – М.: Госхимиздат, 1963. – 656 с.
6. Шнайдман, Л.О. Производство витаминов / Л.О. Шнайдман. – М. : Пищевая промышленность, 1973. – 439 с.
7. Perego, C. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: New catalysts and new processes / C. Perego, P. Ingallina // Catalysis Today. – 2002. – V. 73. – P. 3–22.
8. Internal versus external surface active sites in ZSM-5 zeolite Part 2: Toluene alkylation with methanol and 2-propanol catalyzed by modified and unmodified H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZSM-5 / M. Ghiaci [et al.] // Appl. Catalysis A: General. – 2007. – V. 316. – P. 32–46.
9. Основные направления использования нафталиновых фракций / А.В. Шарипов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 1. – С. 28–30.

УДК 661.183.3

## АНАЛИЗ ПОРИСТОСТИ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ И РАСТЕНИЕВОДСТВА

Е.И. МАЙОРОВА

(Представлено: канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ; канд. техн. наук Ю.А. БУЛАВКА)

*Демонстрируются результаты анализа адсорбционной активности по йоду и метиленовому синему отходов растениеводства и деревообработки. Проведен сравнительный анализ свойств полученных образцов с промышленными марками активного угля и энтеросорбентов. Показана перспективность применения отходов растениеводства и деревообработки в качестве недорогих адсорбентов местного производства.*

В настоящее время отходы рисоводства и деревообработки не находят широкого применения и сжигаются или выбрасываются в отвал, загрязняя окружающую среду и создавая тем самым неблагоприятную экологическую обстановку, несмотря на то, что имеются различные варианты переработки таких отходов в ценные продукты [1]. К примеру, углеродные материалы, полученные переработкой отходов рисоводства и деревообработки, могут найти рациональное применение в системах водоочистки и водоподготовки, в медицине, пищевой промышленности и др.

С целью поиска эффективных недорогих сорбционных материалов растительного происхождения изучена пористость и адсорбционные свойства крупнотоннажных отходов деревообработки и растениеводства.

**Методы исследований.** Адсорбционные свойства высокопористых углеродных материалов зависят как от характера их поверхности, так и от текстурных характеристик: удельной поверхности, размеров пор и распределения пор по размерам. Размеры пор сорбционных материалов оценивали анализом адсорбционной активности по йоду (согласно ГОСТ 6217-74) и метиленовому синему (согласно ГОСТ 4453-74). Адсорбция метиленового голубого дает представление о поверхности сорбента, образованной порами с диаметром больше 1,5 нм. Йод адсорбируется в основном на поверхности пор с диаметром более 1 нм, а при большой удельной поверхности возрастает доля тонких пор, которые не доступны молекулам йода [2].

**Результаты и их обсуждение.** Результаты анализа адсорбционной активности по йоду различных отходов рисоводства и деревообработки (образы фракции 0,25...1 мм) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Адсорбционная активность по йоду различных отходов рисоводства и деревообработки

Образец	Активность по йоду, в %
Опилки сосны <i>Pinus silvestris</i> , фракция 0,25...1 мм	17,60
Кора сосны <i>Pinus silvestris</i> , фракция 0,25...1 мм, в том числе:	17,27
- остаток после экстракции горячей водой	18,74
- остаток после экстракции холодной водой	19,33
- остаток после экстракции щелочью	28,16
Кора ольхи серой <i>Alnus incana</i> , фракция 0,25...1 мм	25,10
Кора каштана <i>Castanea sativa</i> , фракция 0,25...1 мм	25,60
Лигнин гидролизный, фракция 0,25...1 мм (ТУ РБ 00479190.005-98)	26,93
БАД марки «Полифам» (ТУ РБ 190549076.003-2006)	24,16
Энтеросорбент марки «Полифепан» (РФ, Р.80.1211.3)	29,63
Шишки сосны <i>Pinus silvestris</i> , фракция 0,25...1 мм	17,80
Шишки лиственницы <i>Larix deciduas</i> , фракция 0,25...1 мм	18,49
Шишки ели <i>Picea adies</i> , фракция 0,25...1 мм	20,27
Шишки сосны сибирской <i>Pinus sibirica</i> , фракция 0,25...1 мм	20,73
Шелуха гречки <i>Fagorum esculentum</i> , фракция 0,25...1 мм	15,50
Шелуха ячменя <i>Hordeum vulgare</i> , фракция 0,25...1 мм	16,90
Околоплодник фасоли <i>Phaseolus vulgaris</i> , фракция 0,25...1 мм	10,92
Околоплодник люпина <i>Lupinus</i> , фракция 0,25...1 мм	15,30
Околоплодник гороха <i>Pisum sativum</i> , фракция 0,25...1 мм	16,12
Околоплодник боба <i>Vicia faba</i> , фракция 0,25...1 мм	17,36
Околоплодник рапса <i>Brassica napus</i> , фракция 0,25...1 мм	20,07
Околоплодник редьки <i>Raphanus</i> , фракция 0,25...1 мм	30,73

Адсорбционная активность по йоду характеризует объем микропор и, соответственно, способность к сорбции относительно низкомолекулярных органических веществ. В качестве объектов сравнения исследованию подвергались также промышленно выпускаемые энтеросорбенты марок «Полифепан» и «Полифам», эффективно применяемый в медицине в практике детоксикации.

Из таблицы 1 видно, что необработанные опилки сосны и ее кора, а также шишки различных видов хвойных деревьев (сосны, ели, лиственницы и кедра) имеют сходную адсорбционную активность по йоду 16...21%, т.е. практически одинаковую микропористость, а твердый остаток после щелочной обработки по адсорбционной активности на 4% превосходит производимый в Республике Беларусь энтеросорбент «Полифам» и сравним по этому показателю с российским энтеросорбентом марки «Полифепан» и лигнином гидролизным, что свидетельствует о развитии пористой структуры остатка.

Микропористость коры зависит также от класса древесины – хвойные или лиственные породы, установлены существенные различия в адсорбционной активности по йоду, для коры сосны данный показатель составляет около 17%, а для коры каштана и ольхи серой – свыше 25%.

Из исследованных образцов недревесного растительного сырья наилучшие результаты получены для околоплодника редьки более 30% (адсорбционная активность которого сходна с «Полифепаном» и лигнином). Полученные результаты определения адсорбционной активности по йоду позволяют прогнозировать высокую способность к сорбции низкомолекулярных органических веществ отходами растениеводства.

Для различных отходов рисоводства и деревообработки (образов фракции 0,25...1 мм) определена адсорбционная активность по метиленовому синему, который позволяет судить о содержании в сорбенте микропор с размерами эффективных диаметров 1,5...1,7 нм, результаты анализа представлены в таблице 2. В соответствии с общепринятыми в химии древесины методиками [3] выполнена обработка образцов в холодной и горячей воде с целью удаления растворимых соединений.

Таблица 2 – Адсорбционная активность по метиленовому синему различных отходов рисоводства и деревообработки

Образец	Активность по метиленовому синему, в мг/г		
	в нативном (необработанном) виде	остаток после экстракции	
		холодной водой	горячей водой
Солома злаковых культур (пеллеты), фракция 0,25...1 мм	23	130	112,5
Кора сосны <i>Pinus silvestris</i> , фракция 0,25...1 мм	35	85	85
Опилки сосны <i>Pinus silvestris</i> , фракция 0,25...1 мм	48	60	126
Околоплодник редьки <i>Raphanus</i> , фракция 0,25...1 мм	110	185	195
Околоплодник рапса <i>Brassica napus</i> , фракция 0,25...1 мм	145	230	195
Околоплодник люпина <i>Lupinus</i> , фракция 0,25...1 мм	30	95	95
Околоплодник фасоли <i>Phaseolus vulgaris</i> , фракция 0,25...1 мм	105	150	175
Околоплодник боба <i>Vicia faba</i> , фракция 0,25...1 мм	110	130	170
Околоплодник гороха <i>Pisum sativum</i> , фракция 0,25...1 мм	70	85	110
Шелуха гречки <i>Fagopyrum esculentum</i> , фракция 0,25...1 мм	15	35	60

Установлено, что из анализируемых образцов максимальная адсорбционная емкость по метиленовому синему характерна для околоплодников рапса и редьки как в нативном виде, так и после обработки водой, что позволяет прогнозировать высокую поглотительную способность этих образцов. Обработка образцов водой в большинстве случаев, приводит к увеличению адсорбционной активности по метиленовому синему за счет формирования дополнительных пор размером 1,5...1,7 нм. Следует отметить, что адсорбционная активность по метиленовому голубому углей активированных, осветляющих марки ОУ-А не менее 225 мг/г, таким образом, отходы рисоводства по данному показателю приближаются к промышленно производимым аналогам.

**Заключение.** Анализ пористости и адсорбционных свойств показал, что перспективно применение сорбентов на основе сырья некавалифицированного применения (отходов рисоводства и деревообработки) в технологиях очистки от различных органических веществ, что позволит расширить ассортимент сорбционных материалов, снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нурсеитов, Ш.Ш. Комплексная переработка отходов растительного происхождения / Ш.Ш. Нурсеитов [и др.] // Наука и Мир. – 2014. – № 7. – С. 120.
2. Когановский, А.М. Адсорбция растворенных веществ / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко. – Киев : Наукова думка, 1977. – 223 с.
3. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.

УДК 66.092-977

## ТЕХНОЛОГИЯ ИНИЦИИРОВАННОГО ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО КРЕКИНГА «ИТМК»

А.О. ЛАШКОВ, Д.С. ВОЛОКИТИН

(Представлено: канд. техн. наук, доц. И.А. ЕЛЬШИНА)

Рассматривается технология инициированного термомеханического крекинга, изложены экономические и экологические аспекты использования технологии «ИТМК». Описана технология «ИТМК» с применением водорода.

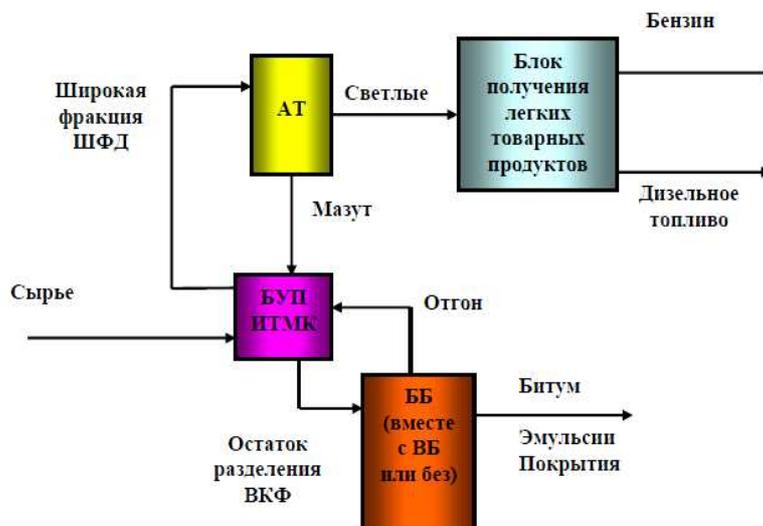
**Технология «ИТМК»**

Технология инициированного термомеханического крекинга «ИТМК» основывается на совместном термомеханическом воздействии на сырье с использованием законов гидродинамики и тепломассообмена для организации инициированного крекинга в условиях кавитации и волнового воздействия.

Нагретое до подкритической температуры сырье (колебательные уровни молекул уже возбуждены, но еще не происходит лавинообразного разрыва связей молекул вследствие этого возбуждения) направляют в блок обработки, в котором сырье подвергается механическому (например, кавитационному) и волновому воздействию различной природы и широкого спектра резонансных частот.

Наложение механического и волнового воздействия (аналог катализаторов) на нагретое термическим способом до подкритической температуры сырье позволяет инициировать и активировать процесс термомеханического крекинга, т.е. процесс разрыва связей уже возбужденных молекул, при этом, в отличие от обычного термического крекинга, инициированный процесс разрыва связей с помощью наложения резонансного воздействия управляется интенсивностью и характером наложенного воздействия [1].

Схема описываемой технологии представлена на рисунке 1.



АТ – атмосферная трубчатка; БУП ИТМК – блок углубленной переработки;  
 ББ – битумный блок для производства окисленного битума или битумный блок, совмещенный с вакуумным блоком ВБ для производства битума или других тяжелых товарных продуктов (покровтий, эмульсий и т.д.)

Рисунок 1. – Схема переработки тяжелой нефти с использованием технологии «ИТМК»

Процесс термомеханического крекинга становится управляемым, а не лавинообразным, что ведет к уменьшению коксования оборудования, увеличению его межремонтного пробега, процесс непрерывный. Продукты термомеханического инициированного крекинга более качественные, чем продукты термического крекинга, в них значительно меньше газов и непредельных соединений.

После обработки сырья в реакторе «ИТМК» выход наиболее ценных светлых (бензиновых и дизельных) продуктов увеличивается в 2...15 раз в зависимости от состава сырья (тяжелая нефть, мазут и т.д.) [1]. Так как волновое воздействие накладывается для инициирования разрыва связей в уже возбужденных молекулах, его энергия тратится только на активацию и управление процессом термомеханического кре-

кинга, поэтому энергетические затраты невелики. Химические реактивы и катализаторы в процессе не используются.

Для воздействия на нагретое сырье можно использовать различные устройства – роторно-пульсационные аппараты, устройства радиоактивного облучения, воздействия звуком и ультразвуком от внешних источников различного типа

В любом варианте технология «ИТМК» легко встраивается в процесс переработки нефти, является (без учета потерь) безотходной, так как и легкая часть разделения низкокипящих фракций (НКФ) и тяжелая высококипящих фракций (ВКФ) являются полноценным сырьем для производства легких и тяжелых товарных продуктов.

В предлагаемой технологии катализаторы и реагенты не используются, поэтому стоимость процесса и оборудования «ИТМК» значительно меньше, чем при использовании известных углубляющих процессов, например каталитического крекинга, при аналогичных результатах, и сопоставима со стоимостью процесса и оборудования термического крекинга при гораздо лучших результатах. В диапазоне производительности перерабатываемого производства до миллиона тонн в год по сырью технология «ИТМК» аналогов и конкурентов не имеет.

#### Технология ИТМК с применением водорода

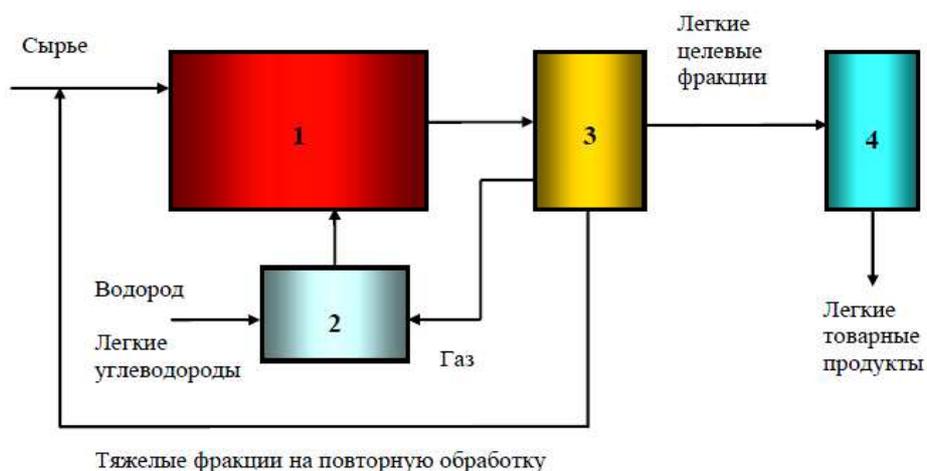
Естественно, что с помощью технологии «ИТМК» невозможно всю исходную органику переработать в легкие светлые продукты с температурой конца кипения 350...360 °С, так как в технологии «ИТМК» не используется внешний водород. Высококипящая фракция (тяжелый остаток) обогащена углеродом, и превратить ее в легкие углеводороды без добавки внешнего водорода или легких углеводородов невозможно. Хотя такой подход и оправдан, особенно для НПЗ небольшой производительности, так как использование водорода приводит к серьезному удорожанию проекта.

Наибольшее применение в переработке нефти с привлечением внешнего водорода имеет процесс гидрокрекинга. Он не так широко используется, как каталитический крекинг, из-за стоимости и недостатков – тяжелые нефтяные остатки непосредственно контактируют с катализатором процесса и это приводит к отравлению и коксованию активной поверхности любого катализатора.

Необходимость постоянного изготовления и обновления катализаторов, оперативная их смена и утилизация требует дополнительных капитальных и эксплуатационных затрат и повышает себестоимость процесса переработки и получаемой продукции.

Сначала сырье подвергают мягкому некаталитическому (например, термическому и/или термомеханическому по технологии «ИТМК») крекингу или висбрекингу. В процессе крекинга сырья образуются непредельные углеводороды, которые впоследствии могут конденсироваться, что приводит к ограничению глубины переработки.

Для наиболее полной и глубокой переработки и увеличения выхода легких целевых продуктов и фракций схема переработки должна быть дополнена устройством, которое позволяет с минимальными затратами насыщать открытые связи атомарным водородом и/или легкими углеводородными радикалами. Схема переработки представлена на рисунке 2.



1 – блок нагрева, некаталитического (термического или термомеханического «ИТМК») крекинга или висбрекинга сырья; 2 – блок получения атомарного водорода и/или легких радикалов (реактор с катализатором); 3 – блок разделения обработанного сырья; 4 – блок получения легких целевых товарных продуктов (бензин, дизельное топливо, продукты нефтехимии и др.)

Рисунок 2. – Схема переработки тяжелой нефти при помощи технологии «ИТМК» с применением водорода

Технология апробирована на небольшой лабораторной установке, проведены только первые эксперименты. Глубина переработки 97...98% масс. [1]. С учетом образующихся несконденсированных газов можно уверенно говорить о перспективе – высокой глубине переработки сырья с помощью предлагаемой технологии.

Тяжелое сырье не вступает в непосредственный контакт с катализатором, не происходит его отравление и коксование, отпадает необходимость регенерации и замены катализатора, процесс упрощается и становится более надежным, стоимость процесса и оборудования значительно уменьшается, т.е. происходит снижение капитальных и эксплуатационных затрат и стоимости конечной товарной продукции, глубина переработки и выход легких фракций с температурой конца кипения 350...360 °С могут быть увеличены практически до 100% (без учета потерь и неорганических примесей).

#### **Экономическое и экологическое значение технологии «ИТМК»**

Экономическое значение – уменьшение потребления нефти; повышение качества выпускаемых нефтепродуктов; увеличение срока службы машин и механизмов; расширение сырьевой базы для получения спиртов, пластмасс, волокон, каучука [2].

Экологическое значение – в результате получения продуктов лучшего качества (с меньшим содержанием серы, азота, антидетонаторов, ароматических углеводородов) уменьшаются выбросы SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, окислов азота, сажи; получение пластмассы, волокна сохраняет природное богатство (лен, хлопок, древесину).

**Заключение.** Глубина переработки большинства белорусских нефтеперерабатывающих заводов существенно ниже, чем в других странах. Этот факт усугубляется тем, что в ближайшей перспективе на переработку будет поступать только тяжелая нефть.

Развитие и внедрение в нефтеперерабатывающую промышленность недорогих и эффективных процессов углубленной и глубокой переработки нефти и нефтяных остатков актуально как для Беларуси, так и для мировой нефтяной промышленности.

При внедрении таких процессов происходит существенное снижение стоимости готовой продукции переработки, экономия сырья при выработке необходимого количества целевых товарных продуктов, другими словами, оптимальное и рациональное использование сырьевых ресурсов при их дальнейшей переработке. Это позволит получать колоссальную дополнительную ежегодную прибыль и экономить миллионы тонн сырья ежегодно при полном удовлетворении рынка качественными горюче-смазочными материалами в полном объеме [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Золотухин, В.А. Глубокая переработка тяжелой нефти и нефтяных остатков / В.А. Золотухин Электронный научный журнал. Выпуск 2012 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ngfr.ru/article> – свободный.
2. Научная библиотека КиберЛенинка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://cyberleninka.ru/article/n/protsess-pererabotki-tyazhelogo-neftyanogo-syrya-houp#ixzz4Oby0bR2F>.
3. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа : учеб. пособие для вузов / А.К. Мановян. – 2-е изд. – М. : Химия, 2001. – 568 с.
4. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.

УДК 66.086.4

**ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОЙ ВОЛНОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
В ПРОЦЕССАХ УГЛУБЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ****А.О. ЛАШКОВ, Д.С. ВОЛОКИТИН***(Представлено: канд. техн. наук, доц. И.А. ЕЛЬШИНА)*

*Рассматривается электромагнитная активация углеводородов с точки зрения её теории. Изложен принцип и возможность реализации в производстве. Также показано влияние применения технологии электромагнитной активации углеводородов на свойства и количественный состав продуктов процессов термического крекинга и коксования.*

В настоящее время общей тенденцией нефтяной отрасли является уменьшение разведанных запасов лёгкой нефти, практически весь прирост запасов происходит за счет тяжелой вязкой сернистой нефти. Запасы нефти, удобные для добычи и переработки, истощаются ускоренными темпами. В то же время, по данным экспертов, мировые запасы тяжелой нефти составляют более 810 млрд тонн. Таким образом, в недалекой перспективе придется перерабатывать исключительно тяжелую нефть.

Но переработка тяжелой нефти весьма затруднительна, энергоёмка и, как следствие, низкорентабельна или убыточна. Для обеспечения приемлемой глубины переработки такой нефти с помощью известных технологий требуются большие капиталовложения, высокие процентные нормы эксплуатационных затрат и оборотных средств. Таким образом, требуется совершенствовать уже имеющиеся технологии или внедрять новые, инновационные методики.

**Теория электромагнитной активации углеводородов**

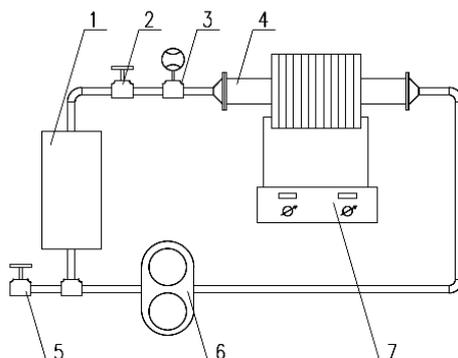
Как было установлено Н. Бором, атомная система устойчива только для определённой совокупности состояний, которые соответствуют дискретной последовательности значений энергии атома. Замена одинарной связи на двойную является наиболее энергетически выгодным процессом.

Энергия С–С связи составляет 300...350 кДж/кмоль, частота колебаний С–С связи составляет величину порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$ , а время релаксации колебаний составляет величины порядка  $10^{-11} \dots 10^{-13}$ , что недостаточно для изменения электронных оболочек молекул и не способно изменить их энергетические характеристики. Подведённое электромагнитное поле создаёт кванты энергии, что способствует выведению системы из состояния равновесия. Этого достаточно для возбуждения или активации С–С связи. При подведении дополнительной энергии в нашем случае процесса термического крекинга – это тепловая энергия при температуре порядка  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  начинают проходить реакции крекинга. Отмечено, что преимущественно начинают разрушать бициклические и полициклические соединения с образованием парафино-нафтеновых углеводородов.

Различают несколько видов волнового воздействия:

- 1) электромагнитные воздействия;
- 2) слабые электромагнитные воздействия, которые, в свою очередь, подразделяются на обменно-резонансные, резонансно-волновые и энергоинформационные;
- 3) акустические-кавитационные, ультразвуковые и инфразвуковые.

Как было сказано выше, для активации сырья необходима его обработка в поле волнового воздействия, для этого в схему установки необходимо добавить специальное оборудование для обработки потока сырья электромагнитными волнами. Пример такого оборудования показан на рисунке 1.



**1 – сырьевая ёмкость; 2 – кран; 3 – манометр; 4 – активатор электромагнитный; 5 – сливной кран; 6 – насос; 7 – блок управления электромагнитным активатором**

**Рисунок 1. – Установка электромагнитной активации сырья**

**Влияние электромагнитной обработки сырья на процессы крекинга и коксования**

Рассмотрим влияние технологии магнитно-импульсного волнового воздействия на процессы глубокой переработки нефти, а конкретно на примере процессов термического крекинга и коксования.

Существует два варианта подготовки сырья для процесса коксования, представленные на рисунке 2.



Рисунок 2. – Варианты подготовки сырья процесса коксования

В варианте 1 сырьём для коксования является гудрон или гудрон, подверженный электромагнитной обработке.

В варианте 2 сырьём для процесса коксования служит крекинг-остаток, полученный в результате термического крекинга гудрона, или крекинг-остаток, прошедший электромагнитную обработку.

Процесс крекинга в случае применения волнового воздействия происходит следующим образом: сначала происходит подготовка сырья, то есть его нагрев до 70 °С, затем происходит обработка сырья электромагнитными волнами при помощи специального оборудования, далее происходит нагрев сырья до температуры порядка 380...400 °С и дальнейшее его фракционирование. В ходе фракционирования выделяются газы  $C_1...C_4$ , бензиновая фракция, фракция легкого газойля и крекинг-остаток. В ходе электромагнитного воздействия на гудрон изменяются его свойства, а также состав продуктов, получаемых при дальнейшем крекинге, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Материальный баланс процесса термического крекинга гудрона

Продукты выход, % массовый	Сырьё – гудрон	
	исходный	активированный
Газ + потери	3	4,2
Бензин	2,5	8,2
Легкий газойль (фракция 200...350 °С)	4,1	13,1
Тяжелый остаток (фракция > 350 °С)	90,4	74,5

Проанализировав таблицу 1, можно сделать вывод, что выход светлых нефтепродуктов при применении волнового воздействия на гудрон существенно увеличивается: выход газов увеличивается на 1,2%, выход бензиновой фракции – на 5,7%, выход легкой газойлевой фракции – на 9% от массы исход-

ного гудрона соответственно. Также снижается содержание тяжелого остатка, продукты крекинга являются более чистыми – обладают меньшим содержанием серы и смолистых веществ.

Результаты влияния обработки гудрона электромагнитным воздействием на материальный баланс процесса коксования гудрона и крекинг-остатка отражены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние обработки гудрона электромагнитными волнами на материальный баланс процесса коксования

Продукты выход, % массовый	Сырье исходный гудрон	Крекинг-остаток	
		исходного гудрона	активированного гудрона
Газ + потери	11,8	12,3	10,7
Бензин	9,1	10,3	13,3
Лёгкий газойль (фракция 200...350 °С)	21,1	23,4	23,4
Тяжелый остаток (фракция > 350 °С)	38,4	28,3	23,2
Кокс	19,6	25,7	29,4

Проанализировав таблицу 2, можно заметить увеличение выхода бензиновой фракции на 4,2% и увеличение выхода кокса как целевого продукта на 9,8% исходного гудрона соответственно. Также можно выделить, что процесс коксования является наиболее выгодным, если подвергать процессу крекинг-остаток активированного гудрона.

**Заключение.** Применение электромагнитной обработки сырья для вторичных процессов является новым в развитии отрасли. Данная технология является относительно недорогой и обладает положительным экономическим эффектом и небольшим сроком окупаемости, а также положительным экологическим эффектом, так как продукты крекинга гудрона, подверженного предварительной активации электромагнитным воздействием являются более чистыми, содержат меньше серы, а следовательно выделяют меньше отходов в сточные воды и атмосферу. Данная технология была опробована на лабораторной, пилотной и полужаводской установках, показав хорошие результаты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Золотухин, В.А. Глубокая переработка тяжелой нефти и нефтяных остатков / В.А. Золотухин Электронный научный журнал. Выпуск 2012 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ngfr.ru/article> – свободный.
2. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа : учеб. пособие для вузов / А.К. Мановян. – 2-е изд. – М. : Химия, 2001. – 568 с.
3. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.

УДК 665.654.2

**ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА  
НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В ОАО «НАФТАН»  
С ЦЕЛЬЮ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОСТАТОЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

**С.В. МОНАСТЫРЁВ***(Представлено: канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК)*

*Рассмотрены основные тенденции развития современных нефтеперерабатывающих предприятий и перспективы использования процессов гидрокрекинга для переработки нефтяных остатков. Проанализированы основные достоинства и недостатки существующих технологий процесса гидрокрекинга нефтяных остатков в зависимости от конфигурации применяемого реактора. Рассмотрены особенности технологии Veba Comb Cracking (VCC). На основании анализа поточной схемы ОАО «Нафтан» выявлены ресурсы сырья для блоков гидроподготовки и гидрокрекинга комплекса гидрокрекинга нефтяных остатков.*

Основными тенденциями развития современных нефтеперерабатывающих предприятий являются повышение глубины переработки нефти, увеличение производства топлив, повышение их качества, обеспечение экологической и промышленной безопасности производства. Глубина переработки нефти служит показателем, характеризующим возможность НПЗ производить большее количество более ценных нефтепродуктов, чем мазут или котельное топливо, т.е. эффективность использования сырья [1].

Глубина переработки нефти в ОАО «Нафтан», согласно источникам [2; 3] в период с 2012 по 2015 год находилась в пределах от 70,3 до 75,6%. Ожидается, что в результате реализации комплексной программы развития предприятия этот показатель повысится до 89...90% [4]. Увеличение глубины переработки нефти в ОАО «Нафтан» главным образом будет достигнуто за счет включения в схему завода процесса замедленного коксования нефтяных остатков. Однако в долгосрочной перспективе для повышения технико-экономических показателей работы завода требуется внедрение новых процессов, углубляющих переработку нефти.

В США, где глубина переработки нефти на НПЗ достигает 95%, наиболее распространена схема переработки мазута, включающая в себя процессы коксования, каталитического крекинга и гидрокрекинга. Одним из наиболее эффективных процессов переработки нефтяных остатков является гидрокрекинг, позволяющий получать дополнительное количество светлых продуктов и сырьё для вторичных процессов, в частности каталитического крекинга [5].

**Исследовательская часть.** Цель настоящей работы рассмотреть существующие технологии гидрокрекинга нефтяных остатков и проанализировать возможности внедрения данного процесса в поточную схему ОАО «Нафтан» с целью обеспечения безостаточной переработки нефти.

Применение остаточного сырья в процессе гидрокрекинга имеет огромное промышленное значение. Данный процесс позволяет значительно повысить глубину переработки нефти, увеличив при этом выход светлых нефтепродуктов, что выгодно отразится на экономике предприятия.

Основными процессами гидрокрекинга нефтяных остатков, в зависимости от конфигурации применяемого реактора, являются [6]:

- реактор со стационарным слоем катализатора – Axens (Hyvahl), Chevron (RDS/VRDS), Exxon, Shell (RHU), UOP (RCD/Union Fining);
- реактор с движущимся слоем катализатора – Shell (Hycon), Chevron (OCR), Axens (Hyvahl-M);
- реактор с «кипящим» (ebullated bed) слоем катализатора – Axens (H-Oil), ABB Chevron Lummus (LC-Fining);
- реактор с суспензированным (slurry/entrained bed) слоем катализатора – Veba (VCC), Petrocanada (Canmet), Exxon (Microcat), Eni (EST). UOP (Uniflex, Aurabam).

Трудности, которые возникают при каталитической переработке тяжелых нефтяных остатков, связаны в основном с отложением кокса на поверхности катализатора и необратимого его отравления металлоорганическими соединениями, содержащимися в сырье. К недостаткам процессов гидрокрекинга со стационарным слоем катализатора следует отнести его быструю дезактивацию, в связи с чем суммарное содержание ванадия и никеля в сырье не должно превышать 400 мг/кг [7], а содержание азота и асфальтенов – не более 1500 мг/кг и 1% масс. соответственно [8]. Использование процессов с движущимся слоем катализатора позволяет перерабатывать сырьё с содержанием тяжелых металлов до 700 мг/кг. При этом конверсия сырья не превышает 70% масс.

Активность катализатора возрастает, если его эксплуатируют в трехфазном, так называемом «кипящем», слое, который создают движущимися потоками газа, жидкости и катализатора. Поддержание активности катализатора осуществляется непрерывной заменой в ходе процесса части отработанного катализатора свежим [9].

К преимуществам процессов с «кипящим» слоем катализатора следует отнести:

- изотермичность процесса, которая обеспечивается заданным соотношением скоростей жидкой и газовой фаз; при этом перепад температуры по высоте слоя не превышает 3...4 °С;
- низкий перепад давления;
- возможность переработки сырья с содержанием металлов более 700 мг/кг [7];
- конверсия сырья до 80% масс.

Возможность постоянного обновления катализатора способствует достижению постоянных выходов продуктов и устраняет необходимость периодических остановок для выгрузки катализатора.

К недостаткам процессов с «кипящим» слоем следует отнести необходимость постоянного подвода свежего или регенерированного катализатора, сложность конструкции и обслуживания реактора, большие капитальные и эксплуатационные затраты. Степень обновления катализатора, его расход и соответственно технико-экономические показатели процесса зависят от качества исходного сырья – содержания в нем вредных примесей, особенно ванадия и асфальтенов. С повышением концентрации металлов в сырье эксплуатационные затраты процессов с «кипящим» слоем существенно возрастают, что требует использования защитного реактора демееталлизации сырья.

В реакторах с суспензированным слоем используются одноразовые катализаторы, представляющие собой порошок с размером частиц менее 2 мкм, состоящие, по различным данным, из сульфида молибдена [6], мелкодисперсного угля, пропитанного сульфатом железа, прочих железосодержащих катализаторов без дорогостоящих компонентов, а также бурого кокса [10]. Расход катализатора, как правило, составляет не более 2% масс. на сырьё. Одним из примеров данной технологии является процесс Veba Combi Cracking (VCC), предназначенный для переработки как гудронов тяжелых нефтей, так и асфальта процесса деасфальтизации гудронов, вакуумных остатков висбрекинга, тяжелых смол термического крекинга и т.п. Технология VCC представляет собой комбинацию процессов гидроподготовки сырья в суспензированном слое дешевого катализатора и гидрокрекинга со стационарным слоем катализатора. Конверсия сырья в процессе VCC достигает 95% масс. На стадии гидроподготовки образуется около 5% масс. пека, содержащего отработанный катализатор и не превращенное сырьё.

Таким образом, при включении в схему завода процесса VCC на НПЗ практически не образуется остатков, то есть этот процесс позволяет осуществлять безостаточную переработку нефти без получения мазута.

С целью осуществления безостаточной переработки нефти в ОАО «Нафтан», учитывая вышесказанное, в технологическую схему завода предлагается включить процесс переработки остаточного сырья по технологии VCC.

В результате детального анализа поточной схемы ОАО «Нафтан» выявлено, что в качестве сырья блока гидроподготовки комплекса гидрокрекинга нефтяных остатков могут быть использованы:

- гудрон с установок АВТ-2, АВТ-6, ВТ-1, а также со строящегося на АВТ-2 вакуумного блока для переработки мазута установки АТ-8;
- тяжелый газойль со строящейся установки замедленного коксования (УЗК);
- асфальт с установки деасфальтизации гудрона пропаном;
- остаток с вакуумного блока установки «Висбрекинг-Термокрекинг».

Основным сырьём блока гидрокрекинга будет являться вакуумный газойль, получаемый в блоке гидроподготовки тяжелого сырья, а также, при необходимости, вакуумные газойли с установок АВТ-2, АВТ-6, ВТ-1, вакуумного блока установки «Висбрекинг-Термокрекинг», атмосферный остаток с установки «Фракционирование» комплекса гидрокрекинга вакуумных газойлей по технологии «Юникрекинг» (UOP), остаток-рециркулят с блока фракционирования продуктов гидрокрекинга.

Помимо блоков гидроподготовки, гидрокрекинга и фракционирования продуктов, получаемых на установке VCC, в состав комплекса гидрокрекинга нефтяных остатков следует включить следующие блоки и установки:

- блок аминной очистки циркулирующего водородсодержащего газа и углеводородных газов;
- установка регенерации раствора амина;
- установка отпарки кислой воды;
- установка по производству водорода;
- установка по производству серы.

При прогнозируемой мощности завода по переработке нефти до 12 млн тонн в год и повышении глубины переработки нефти с 90 до 98% проектная мощность блока гидроподготовки остаточного сырья комплекса гидрокрекинга нефтяных остатков составит около 1 млн тонн в год.

Мощность блока гидрокрекинга с учетом рециркуляции образующегося остатка – около 1,5 млн тонн в год. Выход пека с блока гидроподготовки сырья составит не более 0,5% масс. от количества перерабатываемой нефти.

**Заключение.** В результате проведенных исследований выявлено, что для обеспечения безостаточной переработки нефти в схему ОАО «Нафтан» целесообразно включить комплекс по переработке нефтяных остатков с использованием технологического процесса Veba Combi Cracking (VCC).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – Уфа : Изд-во «Гилем», 2002. – 672 с.
2. Нефтепереработка 2015 / ЗАО Инвестиционная компания ЮНИТЕР, апрель 2015. – 19 с.
3. Развитие / Официальный сайт ОАО «Нафтан» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.naftan.by/ru/develop.aspx>. – Дата доступа: 07.09.2016.
4. На стройплощадках не прекращается работа // Вестн. Белнефтехима. – 2015. – № 4. – С. 37–39.
5. Капустин, В.М. Химия и технология переработки нефти / В.М. Капустин, М.Г. Рудин. – М. : Химия, 2013. – 496 с.
6. Beccari, Mario Encyclopedia of hydrocarbons / Mario Beccari, Ugo Romano. / Vol. II, Refining and petrochemicals. – Rome: ENI, Istituto della Enciclopedia italiana, 2006. – P. 309–323.
7. Fahim, M.A. Fundamentals of petroleum refining / M.A. Fahim, T.A. Al-Sahhaf, A.S. Elkilani. – Khaideya, Kuwait; Department of Chemical Engineering Kuwait University, 2010. – 513 p.
8. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М. : Изд-во «Техника», ООО «ТУМАГРУПП», 2001. – 384 с.
9. Капустин, В.М. Технология переработки нефти: в 4-х ч. / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – Ч. 2 : Физико-химические процессы. – 400 с.
10. Козин, В.Г. Современные технологии производства компонентов моторных топлив / В.Г. Козин, Н.Л. Солодова, Н.Ю. Башкирцева. – Казань, 2008. – 328 с.

УДК 621.892.21:621.899

**СИНТЕЗ АЛКИЛФЕНОЛА НА МАКРОПОРИСТЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТАХ  
И ПОЛУЧЕНИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
АЛКИЛФЕНОЛЬНЫХ ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ МАСЛАМ****К.А. САДОВСКАЯ***(Представлено: канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ)*

*Сопоставляется каталитическая активность ряда макропористых сульфокатионитов при различных условиях алкилирования фенола тетрамерами пропилена. На основе додецилфенола фосфоросерением синтезирован компонент ВНИИ НП-353, рассмотрен химизм и стадии приготовления полифункциональной присадки ВНИИ НП-715. Приведены результаты аналитического контроля синтезированной присадки.*

Алкилфенольные присадки – одни из самых распространенных в настоящее время, что обусловлено широким спектром их эксплуатационных свойств, относительной доступностью исходного сырья и простой технологией по сравнению с производством других присадок. Они придают маслам противокоррозионные, противоизносные и антиокислительные свойства.

Основу всех алкилфенольных присадок составляет алкилфенол (додецилфенол). Его получают путем взаимодействия фенола и тримеров пропилена либо тетрамеров пропилена в присутствии катиообменного катализатора [1].

В качестве объектов исследования взяты предоставленные образцы катализаторов AMBERLYST 15 DRY RESIN, 35 DRY RESIN и 36 DRY RESIN, производитель – DOW (Франция). Компанией «Transnov» SIA предоставлен образец катализатора АКВАСОФТ CAT 103 DR, производитель – Jianguyin Dingol Industrial and Trading Co. Ltd. (Китай). Компанией «PUROLITE S.R.L.» предоставлены образцы Purolite CT169, Purolite CT175, Purolite CT269, производитель – România. Компанией «LANXESS» предоставлен образец Lewatit K2649, производитель – Deutschland GmbH Kennedyplatz (Германия).

Предоставленные образцы ионообменных смол – сильнокислотные полимерные катализаторы, основными компонентами которых являются: диэтилбензол полимер с этинилбензолом и этинилэтилбензолом, сульфированный (AMBERLYST 15 DRY RESIN, 35 DRY RESIN и 36 DRY RESIN), полистирол-сульфоновая кислота (АКВАСОФТ CAT 103 DR); макропористый полистирол с поперечными связями с дивинилбензолом (Purolite CT169, Purolite CT175, Purolite CT269); Lewatit K2649 – сильнокислотная макропористая смола на основе шитого полистирола со сферической формой гранул, содержащей группы сульфокислоты. Продукты предназначены для катализа органических реакций, ионообменных и/или адсорбционных процессов, специально оптимизированы для процессов алкилирования.

Синтез додецилфенола на основе исследуемых катализаторов осуществляли в трёхгорлой реакционной колбе, температурный диапазон 130...150 °С, соотношение фенол : алкен в зависимости от серии эксперимента находился на уровне:

- 2:1 моль/моль, и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси;
- 4:1 моль/моль, и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси;
- 4:1 моль/моль, и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси;
- 6:1 моль/моль, и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси.

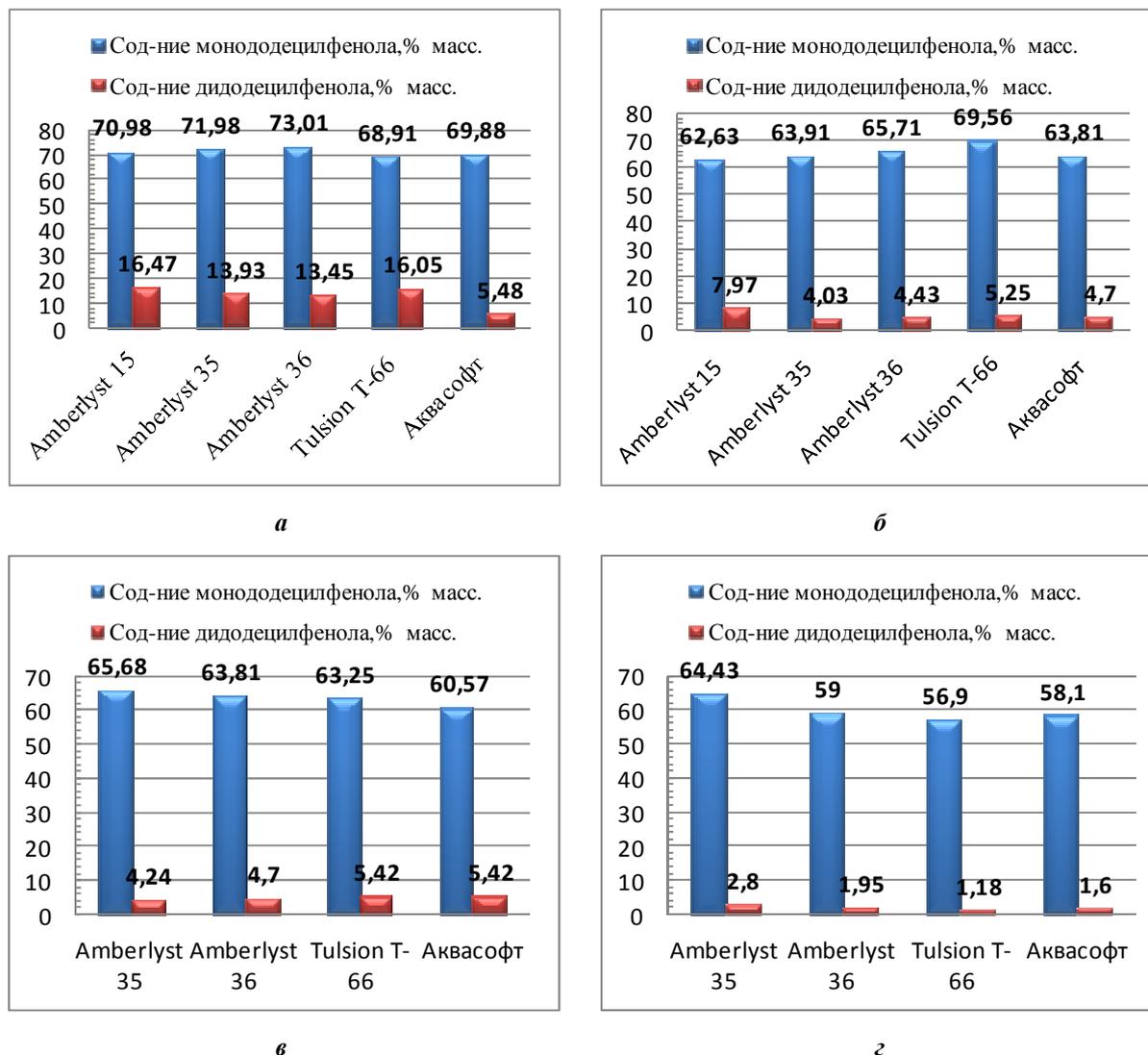
Реперными точками были выбраны следующие показатели:

- 1) концентрация монододецилфенолов;
- 2) концентрация дидодецилфенолов;
- 3) конверсия тетрамеров пропилена

В результате процесса алкилирования фенола тетрамерами пропилена должна достигаться наибольшая конверсия алкенов с наибольшим выходом монододецилфенолов и наименьшим выходом дидодецилфенолов [2]. Результаты исследований отображены в виде диаграмм (рис. 1).

При мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена равном 6:1 моль/моль достигается наибольшая степень конверсии тетрамеров пропилена. По результатам хроматографического анализа можно заключить, что при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена, равном 6:1 моль/моль, и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси наибольшая конверсия тетрамеров пропилена достигается при использовании сульфокатионита Amberlyst 36 DRY RESIN, наибольший выход монододецилфенолов – при использовании сульфокатионитов Amberlyst 35 DRY RESIN, наименьший выход дидодецилфенолов – при использовании сульфокатионитов Аквасофт CAT 103 DR; однако применение сульфокатионита Amberlyst 36 DRY RESIN приводит к сочетанию таких свойств,

как: высокий уровень выхода монододецилфенолов с наибольшей конверсией тетрамеров пропилена в сочетании с невысоким содержанием дидодецилфенолов.



**Рисунок 1. – Результаты хроматографического анализа додецилфенола при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена 2:1 моль/моль и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (а); при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена 4:1 моль/моль и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (б); при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена 4:1 моль/моль и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (в); при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена 6:1 моль/моль и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (г)**

С целью исследования каталитических свойств ионообменных смол при более низких температурах была проведена дополнительная серия синтезов алкилфенола при следующих условиях:

- температурный режим 70...80 °С и 55...60 °С;
- мольное соотношение фенол:тетрамеры пропилена 6:1 моль/моль;
- загрузка катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси;
- продолжительность синтеза 180 минут.

По результатам аналитического контроля можно сделать вывод о том, что при  $T = 70...80$  °С, мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена 6:1 моль/моль, загрузке катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси наибольшую конверсию тетрамеров пропилена, выход моно-

додецилфенолов достигаем при использовании катализатора Lanxess Lewatit K2649, выход дидодецилфенолов – приблизительно находится на одном уровне.

При температуре  $T = 55...60^{\circ}\text{C}$ , мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена 6:1 моль/моль, загрузке катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси наибольшая конверсия тетрамеров пропилена выход монододецилфенолов достигается при использовании Lewatit K2649, выход дидодецилфенолов – приблизительно находится на одном уровне. Применение Lewatit K2649 приводит к сочетанию таких свойств, как: высокий уровень выхода монододецилфенолов с наибольшей конверсией тетрамеров пропилена в сочетании с невысоким содержанием дидодецилфенолов.

Результаты исследований отображены в виде диаграмм (см. рис. 2).

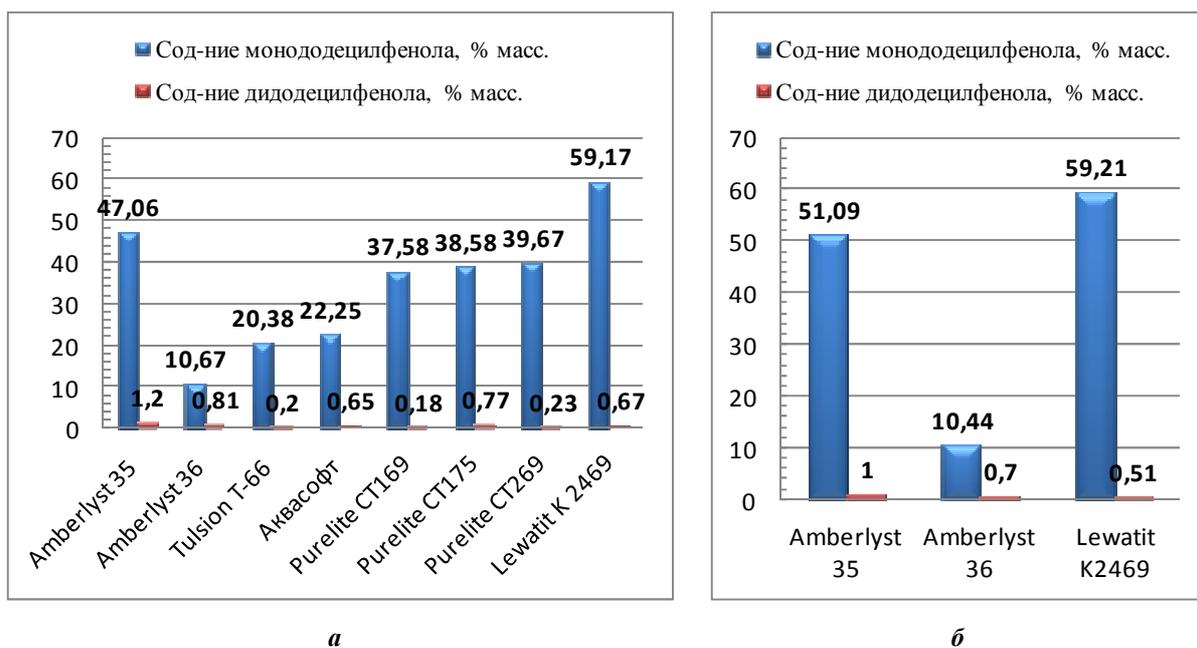
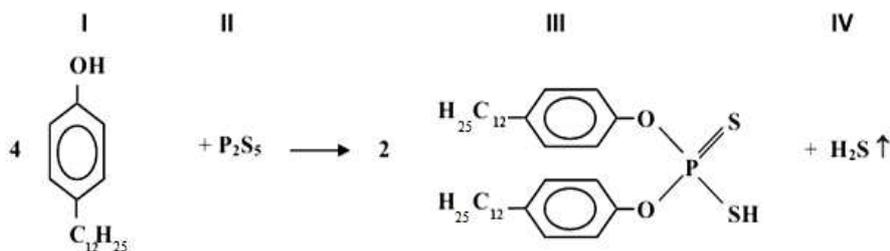


Рисунок 2. – Результаты хроматографического анализа додецилфенола при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена 6:1 моль/моль и загрузке катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси при температуре 70...80 °C (а), при температуре 55...60 °C (б)

На основе додецилфенола получают фосфоросернием компонент ВНИИ НП-353. Химизм процесса [3] выглядит следующим образом:



При проведении синтеза компонента ВНИИ НП-353 в лабораторных условиях регистрировалась температура рубашки реактора и температура смеси.

На рисунке 3 изображен график, иллюстрирующий изменение температуры рубашки реактора и температуры реакционной смеси от заданной температуры в процессе приготовления компонента.

В течение 20...30 минут реактор продувают азотом, загружают додецилфенол в определенном количестве. На графике (см. рис. 3) первая точка показывает загрузку пентасернистого фосфора при температуре 48 °C; зона 1 графика отображает нагрев реакционной смеси до 107 °C в течение 2 часов; зона 2 – выдержку реакционной смеси при конечной температуре 110 °C в течение 3 часов; зона 3 – нагрев смеси при конечной температуре 124 °C на протяжении 90 минут; зона 4 – выдержку реакционной смеси в тече-



Готовая присадка ВНИИ НП-715 представляет собой раствор смеси амида и аминной соли в масле-разбавителе [3]. При проведении синтеза ВНИИ НП-715 в лабораторных условиях регистрировалась температура рубашки реактора и температура смеси.

На рисунке 4 изображен график, как изменялась температура рубашки реактора и температура реакционной смеси от заданной температуры в процессе приготовления компонента.

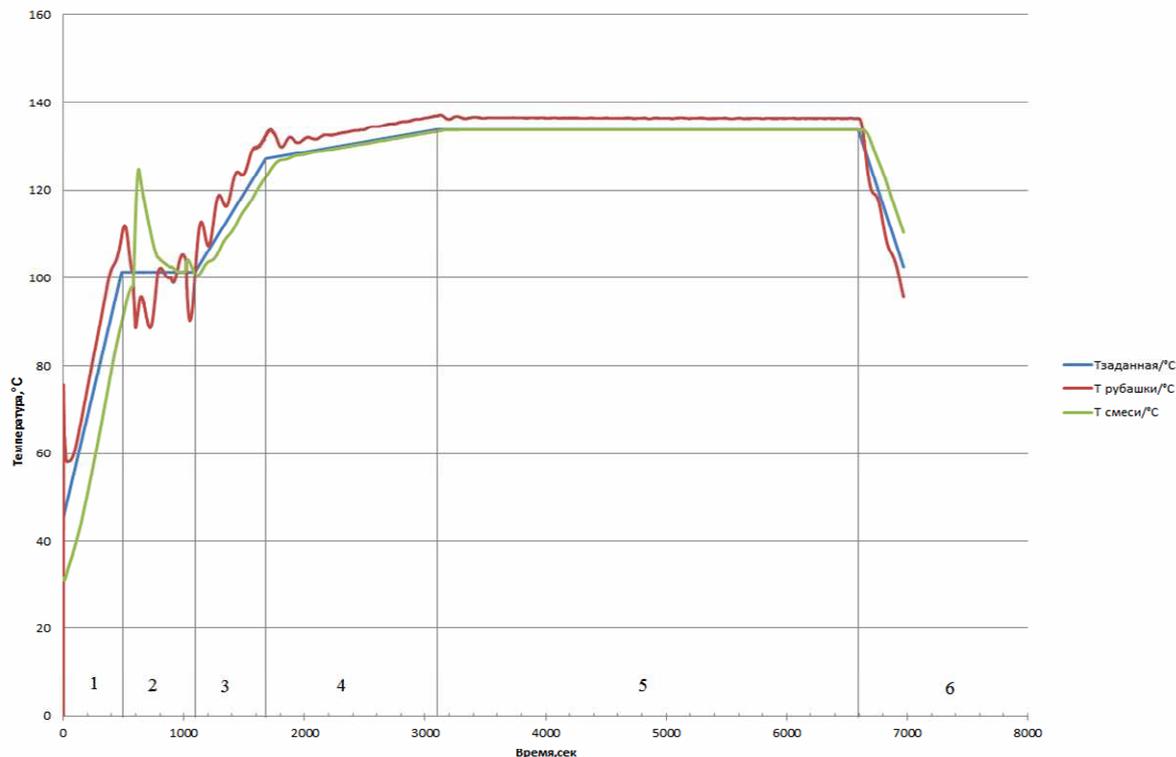


Рисунок. 4 – Процесс приготовления присадки ВНИИ НП-715

В зоне 1 происходит загрузка компонента ВНИИ НП-353, масла-разбавителя в течение 30 минут и одновременно нагрев смеси. В зоне 2 происходит только нагрев до 104 °С в течение 1 часа. После достижения температуры в реакторе 95...105 °С подают азот. В 3-й зоне – загрузка ДЭТА в течение 50 минут и одновременно нагрев. В 4-й зоне – нагрев смеси до конечной температуры 135 °С. В 5-й зоне – выдержка реакционной смеси в течение 5 часов, конечная температура 139 °С. В 6-й зоне – охлаждение. Затем отбирают пробу для аналитического контроля.

Присадка ВНИИ НП-715 представляет собой аминную соль диалкифенилдитиофосфорной кислоты в минеральном масле. Она полифункциональна. В присадке ВНИИ НП-715 присутствуют органические соединения, содержащие одновременно серу, азот и фосфор. Совместное содержание этих элементов придает присадке широкий спектр эксплуатационных свойств: противозадирные, противоизносные, антиокислительные, антикоррозионные [4].

Результаты аналитического контроля качества ВНИИ НП-715 приведены в таблице.

Таблица – Результаты аналитического контроля качества

№	Показатель	Норма	Значение синтезированной присадки	Метод испытания
1	Внешний вид	Тёмно-коричневая маслянистая прозрачная жидкость	Соответств.	По п. 4.2 ТУ 38.1011226-89
2	Кинематическая вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	не ниже 27,00	63,36	ГОСТ 33-2000
3	Содержание серы, %	не менее 2,80	5,68	ГОСТ 1431-85
4	Содержание фосфора, %	не менее 2,100	2,56	ГОСТ 9827

Окончание таблицы

№	Показатель	Норма	Значение синтезированной присадки	Метод испытания
5	Содержание азота, % масс.	не менее 1,90	1,9	Приложение 1 ТУ 38.1011226-89
6	Содержание механических примесей, %	не более 0,1000	0,048	ГОСТ 6370-83
7	Температура вспышки в открытом тигле, °С	не ниже 160	180	ГОСТ 4333-87
8	Растворимость в масле	полная	полная	По п. 4.3 ТУ 38.1011226-89
9	Цвет, единицы ЦНТ	не более 5,0	1	ГОСТ 20284-74
10	Содержание воды, % масс.	не более 0,100	0,03	ГОСТ 2477-65
11	Коррозионность на пластинке Рв	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 20502-75
12	Плотность при 60 °С, г/см <sup>3</sup>	не нормируется	942,1	ГОСТ 3900-85

Результаты проведенного исследования позволяют сделать следующие **выводы**:

- выбор того или иного катализатора определяется величиной желаемого выхода того или иного продукта, степенью конверсии сырья, мольным соотношением сырьевых компонентов и загружаемым количеством катализатора;

- наибольшая конверсия тетрамеров пропилена достигается при мольном соотношении фенол: тетрамеры пропилена, равном 6:1 моль/моль;

- при температурном режиме алкилирования 130...150 °С все катализаторы в целом проявляют близкие по своей эффективности свойства; но Amberlyst 35 DRY RESIN и 36 DRY RESIN имеют наибольшую степень конверсии пропилена, наиболее высокий выход монододецилфенолов;

- при одинаковых мольных соотношениях степень конверсии сырья уменьшается с понижением температурного режима ведения синтеза. Так, при 70...80°С наибольшая конверсия тетрамеров пропилена и наиболее высокий выход монододецилфенола достигаются при применении катализатора Amberlyst 35 DRY RESIN и Lewatit K2649, а при 55...60°С наибольшая конверсия тетрамеров пропилена и высокий выход монододецилфенола одновременно с низким выходом дидодецилфенола достигается при применении Lewatit K2649;

- на основе додецилфенола, синтезированного алкилированием фенола тетрамерами пропилена на сульфокатионите Lanxess Lewatit K2649, можно получить полифункциональную присадку, соответствующую всем требованиям НТД.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Производство присадок и пакетов присадок к моторным масла (на примере ООО «ЛЛК-Нафтан»): учеб.-метод. компл. для студентов специальности 48 01 03 по дисциплине «Специальные технологии переработки природных энергоносителей» / С.В. Покровская [и др.]. – Новополюк : ПГУ, 2013. – 95 с.
2. Чернышов, Д.А. Закономерности алкилирования фенола линейными (C<sub>9</sub>–C<sub>16</sub>) алканами на макропористых сульфокатионитах : дис. ... канд. техн. наук / Д.А. Чернышов. – Самара, 2013. – 148 с.
3. Промышленный технологический регламент по процессам производства дитиофосфорных присадок в цехе алкилфенольных присадок ООО «ЛЛК-Нафтан».
4. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1985. – 312 с.

УДК 665.6-405

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ  
РАФИНАТА 3-ГО МАСЛЯНОГО ПОГОНА И ОБЕЗМАСЛИВАНИЕ ГАЧА  
С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ПАРАФИНА****Е.А. ХОДИКОВА***(Представлено: канд. пед. наук И.В. БУРАЯ)*

*Рассматривается способ переработки рафината 3-го масляного погона с последующим использованием промежуточного продукта, гача, с целью получения технического парафина. Полученный парафин ценен для нефтехимической и химической промышленности, так как является необходимым компонентом для производства различных изделий, входит в состав антикоррозионных и пропиточных покрытий.*

Известно, что маслблок современного нефтеперерабатывающего завода по затратам на производство и эксплуатационным расходам является одним из самых дорогостоящих блоков на НПЗ. Одна из проблем маслблоков – эффективное использование побочных продуктов депарафинизации (гачей и петролатумов), которые из-за низкого качества и невысокой рентабельности часто не используются как товарный продукт, а являются компонентом топочного мазута.

Применение гачей депарафинизации и петролатумов (нефтяных восков) в процессах производства парафинов и церезинов позволяет не только увеличить экономическую эффективность маслблоков, но и получить специальные композиции, находящие широкое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Парафины и церезины используются в качестве пропитки и покрытия различных материалов, таких как бумага, картон, древесно-стружечные плиты, керамические изделия, при обработке сельскохозяйственных культур и пищевых продуктов и др. Они придают поверхностям гладкость и блеск, придают им водоотталкивающие и водонепроницаемые свойства. Парафины нашли широкое применение в медицине и косметологии, также являются ценными продуктами на производстве. В зависимости от содержания в нем масла цена за тонну парафина увеличивается, что делает этот продукт на производстве рентабельным для его получения.

**Выбор методики.** Для получения технического парафина марки Т-3 была выбрана методика сольвентной депарафинизации с последующим обезмасливанием полученного гача при помощи растворителя МЭК (метилэтилкетон) и толуол. На заводе ОАО «Нафтан» применяется установка сольвентной депарафинизации с использованием растворителя МЭК и толуол.

В качестве исходного сырья был выбран рафинат 3-го масляного погона после селективной очистки.

**Проведение депарафинизации.** Для получения гача, сырья для производства парафина, требуется провести депарафинизацию с использованием растворителей МЭК и толуола.

Вначале отбирается необходимое количество сырья, после чего сырье смешивается с растворителем в соотношении 1:3 (об.). Полученная смесь нагревается до заданной температуры [1], чтобы убрать «зародышей» высокоплавких кристаллов, после чего смесь охлаждается до температуры фильтрования [2].

Смесь фильтруется на вакуум- фильтре. На фильтре остается «лепешка», которая и является гачем, исходным сырьем для получения парафина. «Лепешка» промывается растворителем и отправляется на обезмасливание.

Фильтрат, полученный после фильтрования, отправляется на регенерацию растворителя, где также получается депарафинированное масло.

**Проведение обезмасливания.** Процесс обезмасливания не отличается от процесса депарафинизации ни аппаратным оформлением, ни технологической схемой, хотя процесс обезмасливания имеет некоторые отличия, например, температура нагрева и температура охлаждения ниже, чем при депарафинизации, кратность растворитель:сырье 6(8):1 (об.).

Продуктом обезмасливания является парафин-сырец, который отправляется на гидроочистку, если содержание масла в нем превышает значение по ГОСТ [3].

**Анализ полученных результатов.** После проведения обезмасливания необходимо определить содержание масла в парафине по ГОСТ 9090-81, температуру его плавления согласно ГОСТ 4255-75 для присвоения парафину определенного класса очистки и марки.

Результаты, полученные в ходе проведения анализа, приведены в таблице.

Таблица – Результаты анализа полученного парафина

Показатели	Значения
Внешний вид	Кристаллическая масса белого цвета, допускаются оттенки серого или желтого
Температура плавления, °С	53
Содержание масла, % масс.	2,8

Из полученных результатов видно, что парафин удовлетворяет требованиям на технический парафин марки Т-3 (ОКП 255110313) [4].

**Заключение.** В ходе анализа литературы и результатов проведенного исследования было установлено следующее:

- полученный парафин удовлетворяет требованиям и соответствует техническому парафину марки Т-3;

- полученный парафин имеет большую ценность для нефтехимической и химической промышленности, так как является необходимым компонентом для производства косметических, медицинских изделий, входит в состав антикоррозионных и пропиточных покрытий, и т.д.;

- данное исследование имеет практическую направленность, так как может быть реализовано и применено на практике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие / С.А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
2. Технология переработки нефти и газа. Производство нефтяных масел : учеб.-метод. компл. для студентов специальности 1-48 01 03 / С.В. Покровская. – Новополоцк : ПГУ, 2008. – 320 с.
3. Практикум по технологии переработки нефти : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / Е.В. Смидович [и др.] ; под ред. Е.В. Смидович, И.П. Лукашевич. – М. : Изд-во «Химия», 1978. – 285 с.
4. Парафины Нефтяные Твердые. Технические условия : ГОСТ 23683-89. – Введ. 1998-01-01. – М. : Изд-во стандартов, 1998. – 14 с.

УДК 665.6-405

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ И ОБЕЗМАСЛИВАНИЯ****Е.А. ХОДИКОВА***(Представлено: канд. пед. наук И.В. БУРАЯ)*

*Рассматриваются основные способы интенсификации существующих процессов депарафинизации и обезмасливания. Анализируются наиболее эффективные методы интенсификации этих двух процессов с целью улучшения их технико-экономических показателей.*

Благодаря современным исследованиям в области интенсификации процессов депарафинизации и обезмасливания в технологию депарафинизации масляных рафинатов и обезмасливания гачей и петролатумов введены усовершенствования, позволившие увеличить выход целевого продукта, повысить его качество и производительность установок. Однако эти процессы продолжают оставаться дорогостоящими.

Процессы депарафинизации и обезмасливания ведутся в направлениях совершенствования существующих и создания принципиально новых. В настоящее время существует множество различных схем установок сольвентной депарафинизации. В основном эти схемы отличаются друг от друга аппаратным оформлением отделения кристаллизации, а блоки регенерации растворителя модернизируются преимущественно в направлении снижения энергопотребления.

**Процесс депарафинизации «Dilchill»**

Процесс отличается от традиционной схемы с регенеративными скребковыми кристаллизаторами использованием весьма эффективных кристаллизаторов оригинальной конструкции. В кристаллизаторах этого процесса используется прямое впрыскивание предварительно охлажденного в аммиачном холодильнике растворителя в поток нагретого депарафинизируемого сырья. В результате такой скоростной кристаллизации образуются разрозненные компактные слоистые кристаллы сферической формы. Внутренний слой этих кристаллов состоит из первичных зародышей из высокоплавких парафинов, а внешний слой образован из кристаллов низкоплавких углеводородов. Суспензия из кристаллизатора «Dilchill» после охлаждения до требуемой температуры в скребковых аммиачных кристаллизаторах затем направляется в вакуумные фильтры [1].

Благодаря компактной сферической форме кристаллов процесс можно вести при высоких скоростях фильтрования и достигать высоких выходов депарафинизата при одновременном снижении вдвое содержания масла в гаче. Температурный градиент депарафинизации в этом процессе – от 0 до 7 °С. Для предотвращения образования льда в оборудовании, работающем с холодным растворителем, применяют систему обезвоживания растворителя. Кристаллизатор смешения представляет собой аппарат колонного типа, разделенный на секции (6...16 шт.). Он заменяет шнековые теплообменники и не содержит движущихся частей (перемешивание достигается за счет ввода потоков растворителя со скоростью  $\geq 5$  м/с тангенциально к сечению колонны). Ввод сырья может быть как сверху, так и снизу. Охлажденный растворитель подается порциями в нагретое сырье по высоте кристаллизатора. Перепад температур между секциями 2...3 °С.

*Преимущества* перед регенерационными скребковыми кристаллизаторами:

- увеличивается скорость охлаждения в 2...2,5 раза;
- увеличивается скорость фильтрации на 15...25% за счет формирования крупных кристаллов;
- уменьшается содержание масла в гаче;
- уменьшаются эксплуатационные затраты (в связи со снижением затрат холода, уменьшением поверхности скребковых холодильников и вакуумфильтров, что означает снижение затрат на ремонт).

**Замена скребковых кристаллизаторов на кристаллизатор пульсационного смешения**

Российскими учеными разработана принципиально новая конструкция кристаллизатора – кристаллизатор пульсационного смешения. Кристаллизатор пульсационного смешения представляет собой аппарат колонного типа без перемешивающих устройств, разделенный на последовательно совмещенные секции, в которые подается охлажденный растворитель. Перемешивание осуществляется за счет пульсационной подачи инертного газа.

*Преимущества* перед регенерационными скребковыми кристаллизаторами:

- уменьшается содержание масла в гаче;
- увеличивается надежность из-за упрощения конструкции;
- снижается металлоемкость;
- улучшается экологическая безопасность из-за уменьшения потерь растворителя.

Этот тип кристаллизатора предназначен для применения в процессах депарафинизации широкого спектра видов сырья – рафинатов дистиллятных фракций и остатков. Кристаллизатор работает в непрерывном режиме при многопорционной подаче хладагента, в качестве которого используется фильтрат второй ступени депарафинизации и охлажденный растворитель. Сырьевой поток, движение которого

вверх от секции к секции обусловлено поступлением в аппарат сырья и хладагента, охлаждается по мере разбавления. Образующаяся суспензия перетекает в приемную емкость, откуда насосом подается в испарительные скребковые кристаллизаторы для охлаждения до температуры фильтрования. Применение пульсационного кристаллизатора позволяет улучшить качество разделения фаз при фильтровании, повышает выход депарафинированного масла для рафината фракции 420...490 °С на 3,8...4%, для остаточного рафината на 4,7...5,0% наряду с повышением скорости фильтрования на обеих ступенях депарафинизации. Аналогов в аппаратурном оформлении процесса кристаллизации в отечественной и зарубежной промышленности нет [2].

#### **Состав растворителей**

За рубежом в течение ряда лет применяются в процессах депарафинизации и обезмасливания высокомолекулярные кетоны, например, метилизобутилкетон, метилпропилкетон и др. Основным достоинством этих кетонов является высокая скорость фильтрования и малый температурный эффект депарафинизации. Эти растворители могут быть использованы при производстве низкозастывающих масел и глибокообезмасленных твердых углеводородов без добавления ароматического компонента.

#### **Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ)**

Применение модификаторов структуры твердых парафинов в процессе депарафинизации практически не требует капитальных затрат и может быть осуществлено на действующем оборудовании.

Наибольший модифицирующий эффект для депарафинизации остаточных рафинатов, оцениваемый по скорости фильтрования сырьевой смеси, выходу депарафинированного масла и содержанию масла в гаче, обеспечивают ПАВ, в частности «Детерсол-50»), оптимальная концентрация присадки составляет 0,0004...0,001% на сырье.

#### **Внедрение печного нагрева растворов депарафинированного масла и гача с целью снижения энергоемкости процесса и повышения выхода продукции**

С целью экономии водяного пара на Новокуйбышевском заводе масел и присадок предложено перевести секции регенерации растворителя из растворов депарафинированного масла и гача с парового нагрева на печной. Впервые в масляном производстве применены цилиндрические трубчатые печи, что позволило увеличить конвективную поверхность и тем самым обеспечить мягкий нагрев продукта, что особенно важно при регенерации растворителя из депарафинированного масла и гача. В результате резко сократилось потребление водяного пара, улучшилась экологическая обстановка в результате снижения неорганизованных выбросов растворителей и нефтепродуктов, увеличился отбор депарафинированного масла от потенциала.

#### **Порционная подача растворителя**

Поскольку рост кристаллов твердых углеводородов происходит поэтапно, этот оптимум должен иметь место на каждой стадии охлаждения, что обеспечивает образование крупных кристаллов и, как следствие, увеличение скорости фильтрования и выхода депарафинированного масла при одновременном снижении содержания масла в твердой фазе. Это достигается порционной подачей растворителя в процессе охлаждения сырья. При порционной подаче растворителя в процессе депарафинизации создаются условия для разделения кристаллизацией высоко- и низкоплавких углеводородов. При первом разбавлении необходимо подать такое количество растворителя, чтобы выделились только высокоплавкие углеводороды, которые образуют кристаллы небольших размеров. Тогда при дальнейшем охлаждении суспензии происходит самостоятельная кристаллизация низкоплавких углеводородов, что улучшает основные показатели процессов депарафинизации и обезмасливания. Порционная подача растворителя эффективна при депарафинизации и обезмасливании дистиллятного сырья, причем широкого фракционного состава. При депарафинизации рафинатов узкого фракционного состава или остаточных такой способ подачи растворителя менее эффективен в силу большей однородности состава твердых углеводородов и сравнительно низкого содержания в сырье углеводородов парафинового ряда. Содержащиеся в нем твердые циклические углеводороды образуют мелкие кристаллы смешанного типа. Как показали лабораторные исследования, оптимальные соотношения растворителя и сырья при первичном разбавлении остаточных рафинатов следует считать 0,5...1:1.

На кафедре химии и технологии переработки нефти и Полоцкого государственного университета проводятся исследования по депарафинизации и обезмасливанию с целью получения низкозастывающих масел и гачей с низким содержанием масла. Гач, полученный после обезмасливания, проведенного в лабораторных условиях, отвечает требованиям на технический парафин марки ТЗ. Полученные результаты могут иметь практический интерес и могут быть реализованы на производстве.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие / С.А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
2. Покровская, С.В. Технология переработки нефти и газа. Производство нефтяных масел: учеб.-метод. компл. для студентов специальности 1-48 01 03 / С.В. Покровская. – Новополоцк : ПГУ, 2008. – 320 с.

УДК 665.765

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА  
ТЕТРАМЕРАМИ ПРОПИЛЕНА НА МАКРОПОРИСТЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТАХ  
В СООО «ЛЛК-НАФТАН»****А.В. ФАКЕЕВ***(Представлено: канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ; К.П. АНТУХ)*

*Рассматривается совершенствование процесса алкилирования фенола тетрамерами пропилена на макропористых сульфокатионитах. Показана одна из главных задач интенсивного развития предприятий химической промышленности – оптимизация производства за счет использования наиболее совершенных технологий.*

Актуальной проблемой в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности является повышение качества производимой продукции и снижение энергопотребления технологических процессов. С этой целью на предприятии «ЛЛК-Нафтан» проводится ряд мероприятий инновационного характера. В их число входит совершенствование промежуточной стадии синтеза присадки ВНИИ НП 353 – процесс алкилирования фенола тетрамерами пропилена.

В качестве катализатора в данный момент используется катионообменная смола TULSION T-66 MP DRY индийской компании Thermax. В то же время на мировом рынке в последние годы появился широкий выбор сульфокатионитов.

В исследовательской лаборатории «ЛЛК-Нафтан» были изучены варианты синтеза с участием катионообменных смол других производителей. Работа была направлена на улучшение качества целевого продукта и снижение энергозатрат.

Объектами исследования являлись сульфокатиониты: TULSION T-66 MP DRY, AMBERLYST 35 DRY RESIN и LEWATIT K 2649, Purelite CL 109 и Aqua Soft 103 DR.

Лучшие результаты продемонстрировали американский катализатор AMBERLYST 35 DRY RESIN и голландский LEWATIT K 2649.

Эти катализаторы, как и ныне используемый TULSION T-66 MP DRY, являются сильнокислотными макропористыми катионитами.

Опыты проводились в лабораторном стеклянном реакторе объемом 10 л, оснащенный рубашкой, термостатом и автоматической мешалкой.

Условия проведения опыта:

- температура в реакторе 70 °С;
- давление – атмосферное;
- время выдерживания – 3 ч;
- количество катализатора – 10% масс. на сырье;
- мольное соотношение фенол: тетрамеры пропилена – 6:1;
- скорость мешалки – 500 об/мин.

Основными критериями оценки эффективности катализатора являлись:

- 1) температура процесса;
- 2) конверсия за проход;
- 3) выход побочных продуктов.

Рабочая температура TULSION T-66 MP DRY составляет 120...130 °С.

Катализаторы LEWATIT K 2649 и AMBERLYST 35 DRY RESIN позволяют проводить процесс при 60...70 °С.

Так как процесс алкилирования экзотермический, то снижение температуры процесса (без потери активности катализатора) соответствует принципу Ри-Шателье, и такие условия алкилирования приближаются к термодинамическому равновесию.

При данной температуре опыта наибольший выход целевого продукта (моноалкилфенола) позволил получить катализатор LEWATIT – 59%. AMBERLYST показал несколько худший результат – 45%, а TULSION – лишь 23%, его эффективный рабочий режим составляет 120...130 °С.

Прежде чем рассмотреть данные о выходе побочного продукта (диалкилфенола), следует понять его влияние на дальнейшие стадии синтеза присадки.

Целевым продуктом данной стадии синтеза алкилфенольной присадки является моноалкилфенол.

Побочным продуктом является диалкилфенол. Его получение нежелательно по причине того, что следующей стадией является фосфоросернение (рис. 2).

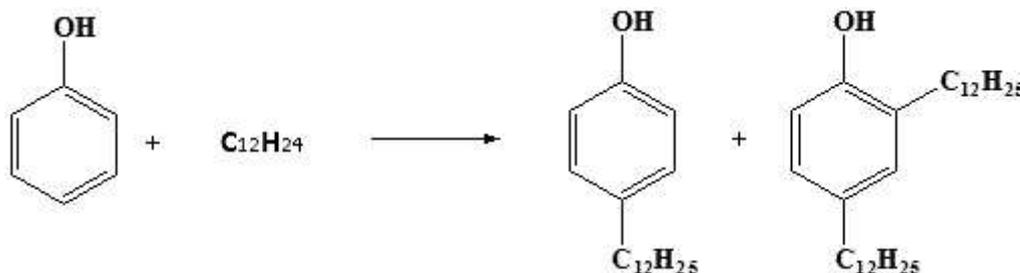
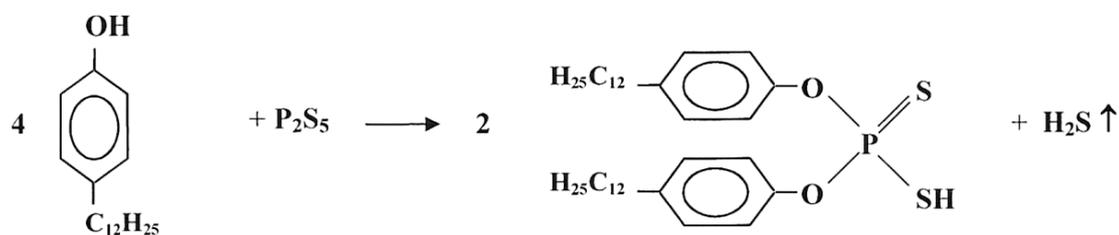


Рисунок 1. – Стадия алкилирования

При фосфоросернении диалкилфенола имеет место эффект экранирования, который появляется вследствие наличия второй углеводородной цепи. Вторая алкильная группа, находящаяся в орто-положении, экранирует фенольную группу и пространственно затрудняет прохождение реакции.



Алкилфенол    Пятисернистый фосфор    Ди(алкилфенил)дитиофосфорная кислота  
(Компонент ВНИИ НП-353)    Сероводород

Рисунок 2. – Стадия фосфорсернения с получением дитиофосфорной кислоты

Итоговые значения, полученные в результате опытов, приведены в таблице.

Таблица – Сравнение параметров процесса при разных катализаторах

Параметры	TULSION T-66 MP DRY	AMBERLYST 35 DRY ESIN	LEWATIT K 2649
Температура процесса, °С	130	60	60
Выход моноалкилфенола, масс. %	23	45	59
Выход диалкилфенола, масс. %	0,17	–	0,67

По полученным результатам видно, что выход побочного продукта различается незначительно. Поэтому инженерами, проводившими опыты, было решено не считать этот критерий существенным при выборе катализатора.

По общим результатам исследования лучшим катализатором был признан LEWATIT K 2649, так как дает наивысший уровень выхода моноалкилфенола с наибольшей конверсией тетрамеров пропилена при достаточно невысоком содержании диалкилфенола.

В промышленном масштабе смена катализатора влечет за собой ряд положительных факторов.

Рассмотрим их с точки зрения *температуры* и *конверсии*.

Главное преимущество голландского катализатора – понижение температуры процесса и увеличение конверсии и селективности.

Значительное уменьшение регламентной температуры по сравнению с TULSION T-66 MP DRY (на 60...80 °С) обеспечивает комплексный эффект:

- 1) экономия топлива, затрачиваемого на нагрев масла-теплоносителя;
- 2) снижение скорости коррозии аппаратов, что увеличивает их срок безопасной эксплуатации;
- 3) уменьшение тепловых потерь из-за меньшей разности температур с окружающей средой.

Повышение селективности процесса также характеризуется положительно – снижение рециркуляции уменьшит нагрузку на насосы и приведет к существенной экономии электроэнергии, а также увеличит срок эксплуатации оборудования.

В настоящее время осуществляется закупка пробной партии этого катализатора для промышленного испытания. Если эффективность данного катализатора подтвердится на практике в производстве, то велика вероятность того, будет принято решение окончательно перейти на использование катализатора LEWATIT K 2649.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1985. – 312 с.
2. Фукс, И.Г. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле : учеб. пособие / И.Г. Фукс, В.Г. Спиркин, Т.Н. Шабалина. – М. : ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 280 с.
3. Специальные технологии переработки природных энергоносителей. Производство присадок и пакетов присадок к маслам : учеб.-метод. компл. для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» / С.В. Покровская [и др.] ; М-во образования Респ. Беларусь, Полоц. гос. ун-т. – Новополоцк : ПГУ, 2014. – 131 с.
4. Производство присадок и пакетов присадок к моторным масла (на примере ООО «ЛЛК-Нафтан») : учеб.-метод. компл. для студентов специальности 48 01 03 по дисциплине «Специальные технологии переработки природных энергоносителей» / С.В. Покровская [и др.]. – Новополоцк : ПГУ, 2013. – 95 с.
5. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение : справочник / И.Г. Анисимов, [и др.] ; под ред. В.М. Школьникова. – Изд. 2-е перераб. и доп. – М. : Издат. центр «Техинформ», 1999. – 596 с.

УДК 001.92/621.4

## УЛУЧШЕНИЕ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В ПОРШНЯХ ДВИГАТЕЛЯ СТИРЛИНГА ЗА СЧЕТ ИЗЛУЧАЮЩЕЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ВНЕШНЕГО ТЕПЛООВОГО ПОТОКА

С.А. ШАЛАВИН

(Представлено: канд. техн. наук, доц. Е.М. ШЕСТОПАЛОВ)

*Рассматривается проблема утилизации вторичных энергетических ресурсов с низкими потенциалами, используя двигатель Стирлинга. Показано, что несмотря на малую удельную мощность двигателей Стирлинга их потенциальное применение имеет ряд неоспоримых преимуществ, которые и мотивируют исследователей продолжать дальнейшую работу для преодоления физических ограничений конструкций двигателя.*

### Применение двигателя Стирлинга в целях утилизации вторичных энергетических ресурсов

На сегодняшний день наряду с довольно эффективным и промышленно осуществимым циклом Каллины и различными экзотическими термофотонными, термоэлектрическими, пьезоэлектрическими генераторами, двигатель Стирлинга все ещё имеет ряд неоспоримых преимуществ в сфере утилизации вторичных энергетических ресурсов с низкими потенциалами (100...250 °С) [1; 2]. Главное достоинство цикла Стирлинга заключается в его высокой теоретической эффективности, замкнутости цикла и возможности создания двигателя, работающего даже на крайне низком градиенте температур ( $\Delta T = 0,5$  °С) [3]. Эти факторы заставляют исследователей совершенствовать имеющиеся конструкции и создавать новые модификации двигателя или находить им новое применение [4–7]. Более подробно сама работа двигателя описана ранее в работе [8].

Существенным недостатком двигателя Стирлинга, как и любого двигателя внешнего сгорания, является высокая материалоемкость и, соответственно, крайне низкая удельная мощность двигателя. Это связано с тем, что вся энергия в виде тепла, получаемая и отдаваемая двигателем в окружающую среду, проходит через поверхности теплообмена стенки цилиндров к рабочему телу, что и является лимитирующим фактором для повышения удельной мощности двигателя. Для того чтобы удельная мощность двигателя была сопоставима с двигателями внутреннего сгорания, давление рабочего тела должно составлять более 100 атмосфер [8], что накладывает значительные требования к конструкции и сложности в эксплуатации. Многие работы посвящены измерению и поиску путей интенсификации передачи тепла от стенки цилиндров к рабочему телу газа [9; 10].

Известные пути интенсификации теплообмена:

- подбор лучшего теплопроводящего материала (медь, серебро);
- увеличение числа Рейнольдса (повышение скорости газа, разрушение конвективного слоя – повышение оборотов двигателя, завихрения потока).

Цель данной работы – изучение возможности увеличения удельной мощности двигателя за счет использования излучения в процессе теплоотдачи и оценки её возможности применения для увеличения удельной мощности двигателя Стирлинга. Это направление особенно перспективно при использовании прямого концентрированного солнечного излучения через прозрачную стенку для непосредственного разогрева рабочего тела, что возможно при изготовлении стенок цилиндров из стекла или прозрачного полимера.

### Теоретическое обоснование

Известны различные светонепроницаемые газы – окислы азота, галогенов и прочее. Практически все несимметричные молекулы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_n$  и прочие парниковые газы имеют основные спектры поглощения в световом и инфракрасном диапазоне [11].

В работе [9] получена экспериментальная зависимость коэффициента теплоотдачи для нержавеющей стали к воздуху в качестве рабочего тела.

- для горячего цилиндра:

$$a_r = 0,042D^{-0,42} w^{0,58} p^{0,58} T^{-0,19}; \quad (1)$$

- для холодного цилиндра:

$$a_x = 0,0236D^{-0,47} w^{0,53} p^{0,53} T^{-0,11}, \quad (2)$$

где  $D$  – диаметр цилиндра;  $w$  – средняя скорость поршня;  $P$  – давление;  $T$  – температура газа.

Стоит отметить, что при всех прочих равных показателях коэффициент теплоотдачи холодного цилиндра минимум в 2...3 раза меньше, чем для горячего цилиндра.

Нет сомнений, что сконцентрированный солнечный свет через прозрачную стенку может передать рабочему телу значительное количество тепловой энергии, однако ввиду того, что конструкция двигателя Стирлинга также подразумевает процесс отбора тепла от рабочего тела в окружающую среду – следует оценить эффективность излучающей составляющей на холодном цилиндре. А также оценить, какую долю теплового потока можно получить от охлаждающего цилиндра при чисто лучевом теплообмене от парниковых газов, и сравнить с известными результатами, полученными для воздуха.

Плотность излучения, приходящаяся на поверхность площадью  $F$  для двуокиси углерода по опытным данным:

$$Q_{\text{рад CO}_2} = 3,5(\rho L)^{0,33} \left( \frac{T}{100} \right)^{3,5} F. \quad (3)$$

Заметим, что здесь  $L = D/2$  – длина свободного пути луча к поверхности теплообмена;  $F$  – площадь поверхности теплообмена.

Предположим что температура стенки при конвективном охлаждении цилиндра будет равна 100 °С, тогда

Для конвективного теплообмена в холодном цилиндре согласно формуле (2) имеем:

$$Q_{\text{конв}} = aF\Delta T = (0,236D^{-0,17} w^{0,53} p^{0,53} T^{0,11}) F\Delta T, \quad (4)$$

Здесь  $\Delta$  – разность температур рабочего тела и холодной стенки при конвективном теплообмене.

Используя уравнения (3) и (4), проведем численный анализ роли излучающей составляющей в общем потоке передаваемого тепла от рабочего тела к окружающей среде.

На рисунке 1 представлена зависимость роста конвективного теплообмена согласно формуле (4). Стоит заметить, что при прочих равных условиях плотность интегрального излучения двуокиси углерода превосходит плотность конвективного теплообмена воздуха на всех диапазонах рабочих оборотов двигателя. То есть использование парникового газа в качестве рабочего тела позволяет отойти от ограничений конвективного теплообмена, при котором лимитирующим фактором была площадь теплообмена.

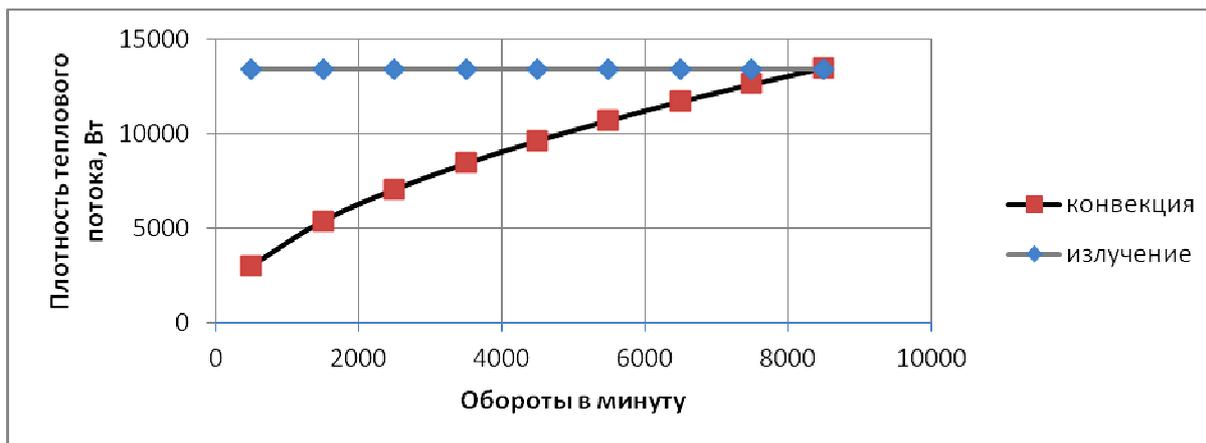


Рисунок 1. – Изменение плотности теплового потока от скорости движения поршня в цилиндре

На рисунке 2 представлена зависимость плотности теплового потока конвективного и теплообмена излучением от температуры рабочего тела.

Из формул (3) и (4) следует, что с ростом температуры рабочего тела конвективная составляющая растет линейно, в то время как темп роста излучающей составляющей является экспоненциальным. Соответственно, получаем, что при больших значениях температур рабочего тела, которые могут быть получены при концентрации солнечного света, конвективный способ теплообмена значительно проигрывает теплообмену излучением парниковым газом.

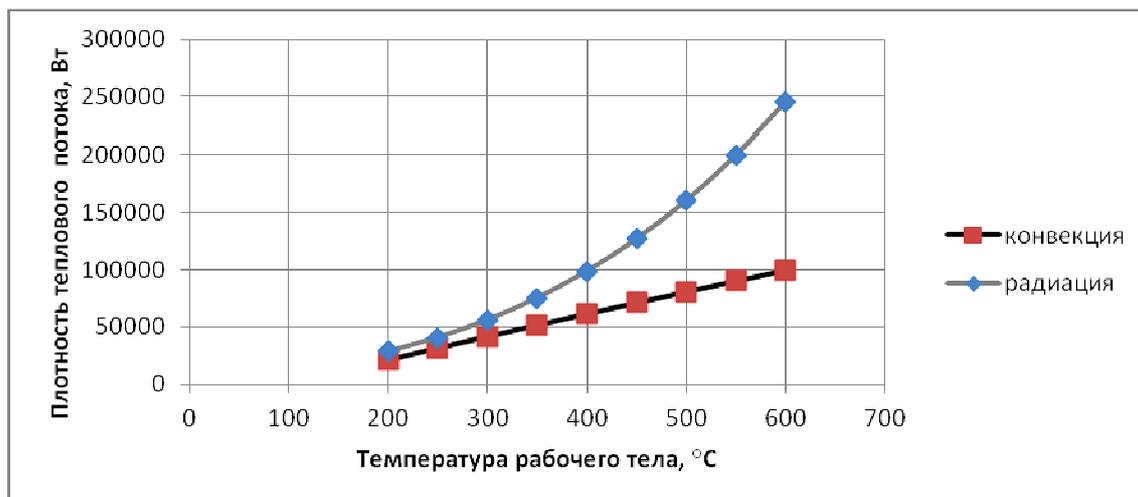


Рисунок 2. – Изменение плотности теплового потока от температуры рабочего тела в цилиндре

Таким образом, можно сделать следующий **вывод**: даже для холодного цилиндра при применении парникового газа  $\text{CO}_2$  доля излучающей составляющей теплообмена по отношению с конвективным теплообменом воздуха является не только сопоставимой, но и превышает его, что позволяет увеличить удельную мощность двигателя Стирлинга в процессе утилизации концентрированного потока теплового излучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Waste Heat to Power Market Assessment [Electronic resource]. – Mode of access: <http://web.ornl.gov/sci/buildings/docs/ORNL%20TM-2014-620%20Waste%20Heat%20to%20Power.pdf>. – Date of access: 27.09.2016.
2. Low Temperature Stirling Engine for Waste Heat Recovery from Distributed Power Sources [Electronic resource]. – Mode of access: <https://cfpub.epa.gov/ncer/abstracts/index.cfm/fuseaction/display.highlight/abstract/9486>. – Date of access: 27.09.2016.
3. Prof. Alpesh V. Mehta\*, bRajdevsinh K. Gohil, c Jaydeepkumar P. Bavarva, dBiren J. Saradava. Waste heat recovery using stirling engine: research paper // IJAET. – 2012. – Vol. III, Issue I. – January–March. – P. 305–310.
4. Da Vinci Co.'s Rotary Heat Engine [Electronic resource]. – Mode of access: [http://nnhpe.spbstu.ru/wp-content/uploads/2015/02/30\\_Da\\_Vinci\\_RHE.pdf](http://nnhpe.spbstu.ru/wp-content/uploads/2015/02/30_Da_Vinci_RHE.pdf). – Date of access: 27.09.2016.
5. Роторный стирлинг [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nkj.ru/archive/articles/9311>. – Дата доступа: 27.09.2016.
6. Design of a Stirling Engine for Electricity Generation [Electronic resource]. – Mode of access: [https://web.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-032814-103716/unrestricted/StirlingMQP\\_Final\\_2014.pdf](https://web.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-032814-103716/unrestricted/StirlingMQP_Final_2014.pdf). – Date of access: 27.09.2016.
7. Recovery of Exhaust Waste Heat for ICE Using the Beta Type Stirling Engine [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.hindawi.com/journals/jen/2015/495418>. – Date of access: 27.09.2016.
8. Шалавин, С.А. О возможности использования двигателя стирлинга для утилизации вторичных тепловых энергетических ресурсов / С.А. Шалавин, В.В. Чернявский // Труды молодых специалистов Полоц. гос. ун-та. – 2012. – С. 192–194.
9. Кое-что о двигателях Стирлинга [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://rosinmn.ru/ecovillage/STIRLING\\_stirling.htm](http://rosinmn.ru/ecovillage/STIRLING_stirling.htm). – Дата доступа: 27.09.2016.
10. Recovery Heat Transfer on a Small Stirling Engine -Heat Transfer in Expansion Chamber Wall [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.jime.jp/e/publication/bulletin/english/pdf/mv19n011991p49.pdf>. – Date of access: 27.09.2016.
11. Теплообмен излучением [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://stringer46.narod.ru/Radiation.htm#11>. Тема 11. – Дата доступа: 27.09.2016.