Министерство образования Республики Беларусь
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ПОЛОЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 662.758.2
№ госрегистрации 20164683 от 29.12.2016 г.
Инв. № _____

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе Полоцкого
государственного университета,
к. п. н., доцент
_____ И.В. Бурая
«____» _____ 20__ г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
«**Автоматизированные методы определения фракционного состава биотоплив**» (заключительный)
ГБ 3816 № госрегистрации 20164683 от 29.12.2016 г.

Начальник ОСНИ
_____ Т.В. Гончарова
«____»_____20__ г.

Научный руководитель НИР,
канд. техн.наук, доцент
_____ Е.В. Сафронова
«____»_____20__ г.

Новополоцк 20__

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель
задания, к.т.н., доцент _____«____»____ 20__ г. Е.В. Сафронова
(научное руководство,
все разделы)

к.т.н., доцент _____«____»____ 20__ г. А.В. Спиридонов
(ответственный исполнитель,
все разделы)

к.т.н., доцент _____«____»____ 20__ г. Е.М. Шестопалов
(раздел 2)

к.т.н., доцент _____«____»____ 20__ г. Ю.А. Булавка
(раздел 4)

к.т.н., доцент _____«____»____ 20__ г. А.В. Митинов

(раздел 4)

Ст. преподаватель _____«____»____ 20__ г. Л.П. Шевченко
(раздел 2)

Ст. преподаватель _____«____»____ 20__ г. Н.С. Дмитраченко
(раздел 3)

Ст. преподаватель _____«____»____ 20__ г. Н.А. Харлашова
(раздел 3)

Инженер _____«____»____ 20__ г. С.А. Горунова
(раздел 2)

РЕФЕРАТ

Отчет 120 с., 42 Рисунка, 11 табл., 59 источников.

Ключевые слова: ДИСТИЛЛЯЦИЯ, АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ, ЭТАНОЛ, УГЛЕВОДОРОДЫ, АНАЛИЗАТОРЫ, ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ, ТЕМПЕРАТУРА, ПИРОМЕТР, ТЕПЛОПЕРЕДАЧА, БИОТОПЛИВА.

Рассмотрены проблемы анализа фракционного состава азеотропных смесей. Актуальность работы заключается в том, что в последнее время в мире увеличивается производство биотоплива и биотовпливных добавок в существующие виды топлива, в частности этанола в бензин. Как правило, это сопряжено с возникновением ряда трудностей при анализе качества топливных смесей, так как бензиновые фракции в соединение со спиртами образуют азеотропную смесь. Изучены особенности перегонки азеотропных смесей бензина с этанолом и гепнана с этанолом. Разработана методика определения фракционного состава биотопливных смесей. Показано преимущество анализа азеотропных смесей на приборе микродистилляци (PMD-100).

Также изучена возможность вычисления температур паров выкипающего нефтепродукта в колбе стандартизованного аппарата простой постепенной перегонки пирометрическим методом, что позволит скорректировать нагрев испытуемых нефтепродуктов и обеспечить более чёткое выполнение требований стандартных методик ко времени падения первой капли (начало кипения) в автоматическом режиме без необходимости ручной корректировки нагрева оператором. С этой целью разработана математическая модель процесса теплообмена между парами нефтепродукта и окружающей средой. Проведен эксперимент и по экспериментальным данным осуществлена проверка разработанной модели теплообмена.

Изучены особенности перегонки азеотропных смесей дизельного топлива с растительным маслом. Для определения зависимостей температур кипения от концентрации были взяты смеси дизельного топлива и растительного масла различной концентрации и произведена их фракционная перегонка на приборах стандартной дистилляции AD86 5G и “Optidist”, микродистилляции PMD-110. Проведены иисследования эффективности применения и свойств биодизельных топливных композиций.

Практическая значимость данной работы: так как работа выполнялась во взаимодействии с фирмой Instrumentation Scientific de Laboratory (Франция), входящую в американскую корпорацию Petroleum Analyzer Corporation (PAC), то результаты были использованы в дополнение к существующему управляющему программному обеспечению приборов “Optidist” и PMD-110, выпускаемых в настоящее время этой фирмой.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ 7

РАЗДЕЛ 1. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ МЕТОДИК И ПРИБОРОВ ПО ОЦЕНКЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ТОПЛИВ 12

РАЗДЕЛ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ СО СПИРТАМИ И ЭФИРАМИ. 18

2.1. Определение температур кипения смеси спиртов и индивидуальных углеводородов. Методы анализа фракционного состава бензинов с кислородсодержащими компонентами.....18

2.2. Азеотропные смеси. Равновесие взаимно нерастворимых жидкостей 22

2.3. Частично растворимые бинарные системы 24

2.4. Кипение азеотропных смесей. Второй закон Коновалова 25

2.5. Определение зависимости давления паров гептана и этанола от температуры 26

2.5. Перегонка бинарной смеси этанола и гептана 27

2.6. Предсказание азеотропии.....34

2.7. Высокооктановые кислородсодержащие топливные композиции, ...39

их свойства. 39

РАЗДЕЛ 3. ПИРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ 45

3.1. Фракционный состав и его влияние на основные эксплуатационные свойства топлив.....45

3.2. Пирометрические методы контроля температур кипения жидкости в колбе.....50

3.3. Разработка математического описания тепловых процессов, происходящих в перегонной колбе 53

3.4. Обработка результатов эксперимента. 57

3.5. Экспериментальная проверка пирометрического метода расчёта температур паров нефтепродукта в колбе. 60

РАЗДЕЛ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ И РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ.....64

РАЗДЕЛ 5. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БИОТОПЛИВ И ДРУГИХ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МОДЕРНИЗАЦИИ ПРИБОРОВ -АНАЛИЗАТОРОВ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА. ..74

5.1. Описание технических возможностей модернизированного прибора PMD-110. 74

5.2. Современные методы улавливания углеводородов при хранении и транспортировке. 80

5.3. Свойства и групповой состав остатка процесса гидрокрекинга вакуумного газойля97

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 112

ПРИЛОЖЕНИЕ А – СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 119

Статьи 119
Материалы международных конференций 120
Работы студентов.....120

ВВЕДЕНИЕ

Экологические требования к продуктам сгорания автомобильных двигателей привели к развитию производств реформулированных (экологически чистых) бензинов с кислородсодержащими компонентами - оксигенатами (спирты, простые эфиры). На практике широко используются трет-бутиловые и трет-амиловые эфиры низших спиртов, а также непосредственно спирты C_1-C_4 (метиловый, этиловый, изопропиловый, трет-бутиловый). Самым дешевым оксигенатом является метиловый спирт. Тем не менее, объем его использования в бензинах мал и продолжает сокращаться. Это связано с высокой токсичностью, низкими энергетическими и эксплуатационными показателями. Поэтому он не рассматривается в качестве перспективного оксигената. Помимо обеспечения необходимого количества кислорода в бензине (2-2,7%) от оксигенатов требуются высокие октановые числа, низкая токсичность и хорошие эксплуатационные характеристики. Лучшие октановые характеристики у этилового и изопропилового спиртов. По токсичности эти спирты имеют также наилучшие характеристики.

Этанол, являющийся важнейшим представителем одноатомных спиртов, обладая высоким октановым числом и энергетической ценностью, является отличным моторным топливом. Для получения бензина АИ-95 требуется добавить в бензин АИ-92 около 10% этанола.

Идея использования спирта в качестве топлива не нова. Самый богатый опыт его применения в ДВС имеет Бразилия. После мирового нефтяного кризиса 1973 – 75 годов в этой стране в начале 80-х приняли программу «Топливо на основе этанола». В результате здесь до конца прошлого столетия этанол ежедневно заменял до 250 тыс. баррелей импортируемой нефти. В 90-х годах в Бразилии этиловый спирт служил горючим более чем для 7 млн. машин, а его смесь с бензином (газохол) – для еще 9 млн. авто. Интерес к кислородсодержащим продуктам вызван, во-первых, возможностью

получения жидких топлив не нефтяного происхождения (этанол можно получать брожением зерна, сахарного тростника, древесины, части городских отходов). Для некоторых стран (Бразилия, Филиппины) такое направление считается перспективным.

Вторым мировым лидером по использованию этанола в автотранспорте являются США. Здесь также реализуется программа замены бензина спиртом, который получают при переработке излишков кукурузы и других зерновых культур. Чистый этанол в этой стране используется как горючее в 21 штате, а на бензоэтаноловую смесь приходятся 10% топливного рынка США.

Именно смесевыми топливами сейчас наиболее увлечены в мире. Смеси бензина с этанолом обычно обозначают буквой Е (от слова этанол) и числом, показывающим содержание спирта в процентах. Наиболее распространено топливо Е10 или газохол, содержащее 10% этанола. Оно широко используется в Дании, Таиланде и других странах. В США топливо Е10 набирает популярность из-за вступивших в силу ограничений на применение в бензине эфиров.

Применение спирта в качестве топлива получило поддержку и в некоторых европейских странах – в частности, Франции и Швеции. Две комиссии ЕС приняли так называемые биодирективы относительно использования биотоплива в странах Евросоюза. Они предусматривают обязательное применение этого горючего как добавки к бензину в будущем.

Бензиновые двигатели, в общем случае, не годятся для использования спиртового топлива, хотя конструктивные изменения для перевода их на спирт минимальны. В настоящее время многие ведущие автопроизводители выпускают универсальные двигатели, способные работать на бензине, спирте или их смесях. При использовании смесей бензина с небольшим количеством спирта (до 10%) топливо, как правило, подходит и для обычных бензиновых двигателей.

Таким образом, мировой топливный кризис, из-за которого подскочили цены на бензин и дизтопливо, вновь заставляет задуматься об иных

источниках энергии для транспортных средств. Неплохая альтернатива традиционному топливу – спирт. Спирт обладает целым рядом преимуществ по сравнению с нефтяным топливом, и только большая стоимость, малая теплоотводность, высокая гигроскопичность и повышенное содержание альдегидов препятствуют его массовому применению в качестве топлива для ДВС. А достоинства спирта следующие:

- Высокие антидетонационные свойства (октановое число > 100). Введение этанола в бензин обеспечивает повышение октанового числа. Каждые 3% этанола в смеси с бензином обеспечивают повышение октанового числа горючего в среднем на 1 единицу. То есть спирт может быть использован в качестве высокооктановой добавки к топливу. Он повышает и детонационную стойкость горючего, так как температура самовоспламенения чистого бензина составляет 290 °С, а его смеси с этанолом 425 °С.
- компрессорный эффект с 5% увеличением мощности;
- Надежное воспламенение от электрической искры при значительных изменениях состава горючей смеси;
- КПД двигателя, работающего на спирте выше, чем при использовании чистого бензина;
- Меньшая токсичность отработавших газов.

Актуальность работы данной заключается в том, что в последнее время в мире увеличивается производство биотоплива и биотовпливных добавок в существующие виды топлива, в частности этанола в бензин. Как правило, это сопряжено с возникновением ряда трудностей при анализе качества топливных смесей, так как бензиновые фракции в соединение со спиртами образуют азеотропную смесь. Изучены особенности перегонки азеотропных смесей бензина с этанолом и гепнана с этанолом. Разработана методика определения фракционного состава биотопливных смесей. Показано преимущество анализа азеотропных смесей на приборе микродистилляци (PMD-100). Так как бензин представляет собой сложную углеводородную

смесь, то для детального исследования была выбрана бинарная смесь гептана с этанолом. Для определения зависимостей температур кипения смесей углеводородных смесей от концентрации этанола был и взяты бинарные смеси гептана с этанолом, с различной начальной концентрацией этанола в смеси и произведена их фракционная перегонка на приборах микродистилляции и стандартной дистилляции (AD86 5G и Optidist).

Истощение нефтяных месторождений и продолжающийся рост цен на нефть и нефтепродукты делают неизбежным все более широкое использование в дизельных двигателях биотоплив на основе растительных масел. Перевод дизелей на биотоплива позволит не только обеспечить замещение топлив нефтяного происхождения топливами, производимыми из возобновляемых сырьевых ресурсов, но и заметно снизить токсичность отработавших газов (ОГ) и улучшить экологическую ситуацию в крупных городах и населенных пунктах сельской местности.

Идея использовать растительные масла в качестве топлив для дизельных двигателей была выдвинута еще при создании первых таких моторов. Однако с освоением нефтяных запасов в XX веке более выгодным оказалось топливо из нефти. Сейчас биодизельное топливо часто отождествляют с рапсовым маслом, которое действительно стало основным сырьевым источником "биосоляры" в Европе. Однако биодизельное топливо можно получать и из других масел, например, подсолнечного, пальмового или соевого, что и делают за пределами Европы.

Важно иметь в виду, что сами по себе растительные масла в качестве топлив не используются. Любая "биосоляра" представляет собой смесь растительных масел. В растительном содержатся жиры - эфиры жирных кислот с глицерином. В Европе основным биодизельным топливом стал метиловый эфир рапсового масла.

Растительные масла и их эфиры, как и спирты, отличаются агрессивностью ко многим материалам, традиционно используемым в

двигателях и топливной системе автомобилей. В последние годы большинство европейских производителей выпускают машины, допускающие использование смесей нефтяного топлива с "биосолярой" в количестве 5-20%, а иногда и 100% биотоплива. Добавление биодизельного компонента в количестве до 5% обычно считается приемлемым для любых двигателей, неадаптированных к биотопливу. Достаточно активно биодизельное топливо внедряется и в США, где в качестве сырья используют чаще всего соевое масло. Еще один перспективный источник "биосоляры" - отработанные пищевые масла.

Для централизованного снабжения топливом автотранспорта больших городов в значительной степени пригодны сложные эфиры растительных масел. Причем сложные эфиры растительных масел можно получать из различных растительных масел — рапсового, подсолнечного, соевого, пальмового и др. Возможно использование для этих же целей животных жиров. Производство биодизельных топлив на основе растительных масел и животных жиров постоянно расширяется, и эта проблема актуализируется. Следует отметить, что смеси дизельного топлива и растительного масла, также образуют азеотропные смеси, что ставит перед нами задачу в более детальном исследовании фракционного состава биодизельных топлив.

РАЗДЕЛ 1. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ МЕТОДИК И ПРИБОРОВ ПО ОЦЕНКЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ТОПЛИВ

Фракционный состав нефтепродуктов является одним из основных показателей качества. Аппарат для перегонки нефтепродуктов ручным способом (Manual) представлен на Рисунок1. В настоящее время этот метод широко используется в ряде лабораторий НПЗ в странах СНГ.

Рисунок 1. Аппарат фракционной разгонки светлых нефтепродуктов.

Сущность метода (по ГОСТ 2177-99 и ASTM D86) [2, 3] заключается в перегонке 100 мл образца с последующей регистрацией показаний термометра и объёма отогнанного нефтепродукта в приёмном мерном цилиндре.

В процессе перегонки осуществляется поддержание скорости перегонки нефтепродукта в пределах 4-5 мл/мин путем регулирования мощности нагревателя. Пары, проходя через конденсатор-холодильник, конденсируются и в жидком виде стекают в мерный цилиндр. По окончании процесса, строят кривую фракционной разгонки в координатах отгон – температура (Рисунок 2).

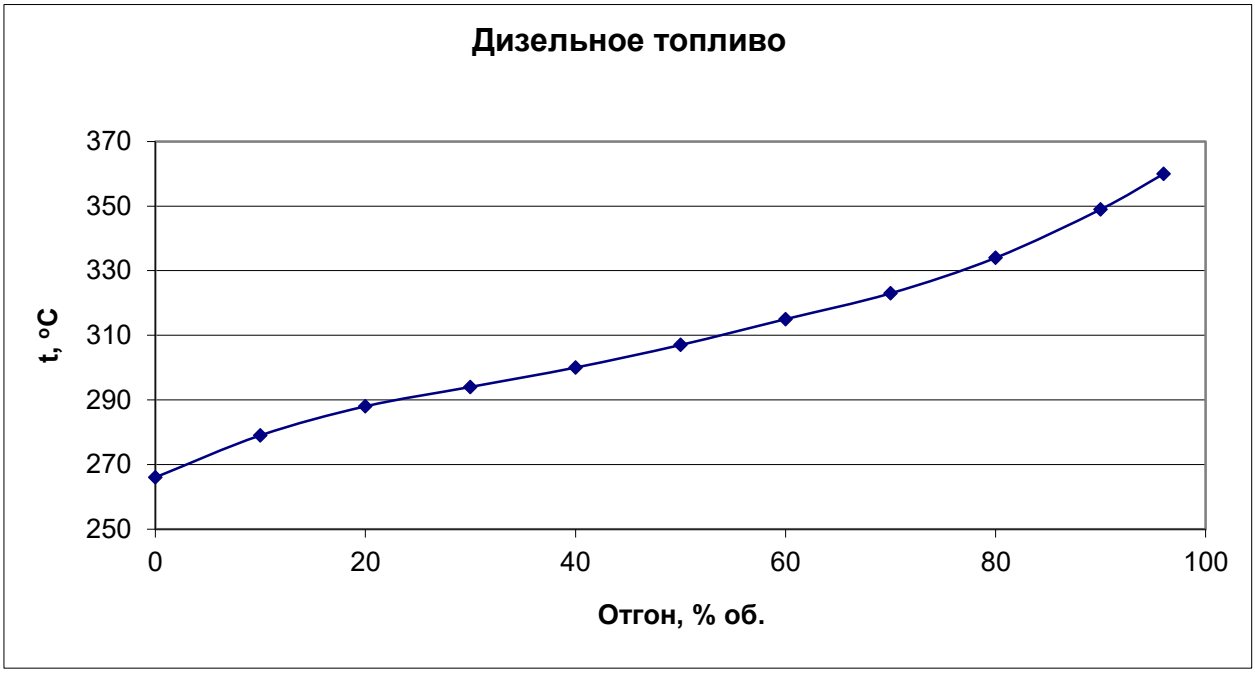


Рисунок 2. Кривая фракционной разгонки дизельного топлива.

Более прогрессивным методом является автоматический метод определения фракционного состава нефтепродуктов (Automatic). В настоящее время на международном рынке используются автоматические анализаторы, производимые американской корпорацией Petroleum Analyzer Corporation (PAC), которая лидирует на рынке приборов.

На Рисунок 3 представлен прибор AD86 5G, производимый французской фирмой Instrumentation Scientifique de Laboratory (ISL), являющейся дочерней компанией корпорации PAC.

Рисунок 3. Автоматический анализатор фракционного состава светлых нефтепродуктов “AD86 5G” (Франция).

Анализ фракционного состава любых светлых нефтепродуктов ведется в полностью автоматическом режиме без участия лаборанта, который лишь наполняет специальный мерный цилиндр, переливает в колбу, устанавливает стеклянное оборудование в прибор. После программной проверки соответствия установленного оборудования выбранному продукту и

правильности монтажа всех узлов, запускается полностью автоматический цикл анализа, включающий контроль температуры нагревателя, времени до начала кипения, температуры первой капли (начало кипения), скорости разгонки, температуры паров, конца кипения по падению температуры паров или датчику последней капли.

Прибор не требует никаких предварительных тестов или настроек, оптимальные параметры предварительного нагрева и собственно анализ ведется с первой попытки в полностью автоматическом режиме в соответствии с выбранным стандартом.

Автоматическая оптимизация процесса нагрева позволяет не только улучшить эксперимент, но и защищает материал колбы от излишнего перегрева. Это положительно сказывается на сроке эксплуатации дистилляционных колб и нагревателя, уменьшает риск возникновения пожара вследствие разрушения колбы во время анализа. Поставляется со встроенным ПК с энергонезависимой флэш-памятью, цветным широкоформатным графическим монитором и сенсорным управлением, тремя USB-портами для подключения принтера и карты памяти.

Время анализа фракционного состава приведенными выше методами составляет более 45 мин.

На кафедре Химической техники УО «ПГУ» в течение ряда лет проводились работы по моделированию фракционной разгонки светлых нефтепродуктов. Было разработано математическое описание кривой фракционной разгонки нефтепродуктов (ФРН) [4].

$$v = \frac{a\tau^k}{1 + a\tau^k},$$

где $\tau = \frac{t - t_{НК}}{t_{КК} - t}$, $t_{НК}$ - температура начала кипения, $t_{НК}$ - температура конца кипения, t - температура кипения соответствующая отгону v, a и k - коэффициенты.

По этой тематике опубликован десяток научных статей. Основным достижением в этой области явилась разработка экспресс-методики и экспресс-анализатора фракционного состава светлых нефтепродуктов (Рисунок 4).

Рисунок 4. Автоматический экспресс-анализатор фракционного состава светлых нефтепродуктов PMD-100 (Франция).

Компактный автоматический экспресс-анализатор с высокой точностью обеспечивает определение фракционного состава нефтепродуктов [5]. С помощью аппарата PMD 100 за 10 минут с использованием всего 10 мл пробы стало возможным получить кривую разгонки, идентичную ASTM D86, ГОСТ 2177-99. Анализатор PMD 100 является идеальным инструментом в условиях, когда есть небольшое количество пробы и необходимо выдать результат за короткое время. Данный анализатор также идеально подходит для контроля качества в мобильных лабораториях.

РАЗДЕЛ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ СО СПИРТАМИ И ЭФИРАМИ.

2.1. Определение температур кипения смеси спиртов и индивидуальных углеводородов. Методы анализа фракционного состава бензинов с кислородсодержащими компонентами

Рассмотрены проблемы анализа фракционного состава азеотропных смесей. Актуальность работы заключается в том, что в последнее время в мире увеличивается производство биотоплива и биотовпливных добавок в существующие виды топлива, в частности этанола в бензин. Как правило, это сопряжено с возникновением ряда трудностей при анализе качества топливных смесей, так как бензиновые фракции в соединение со спиртами образуют азеотропную смесь. Изучены особенности перегонки азеотропных смесей бензина с этанолом и гепнана с этанолом. Разработана методика определения фракционного состава биотопливных смесей. Показано преимущество анализа азеотропных смесей на приборе микродистилляци (PMD-100). Так как бензин представляет собой сложную углеводородную смесь, то для детального исследования была выбрана бинарная смесь гептана с этанолом. Для определения зависимостей температур кипения смесей углеводородных смесей от концентрации этанола был и взяты бинарные смеси гептана с этанолом, с различной начальной концентрацией этанола в смеси и произведена их фракционная перегонка на приборах микродистилляции и стандартной дистилляции (AD86 5G и Optidist).

Экологические требования к продуктам сгорания автомобильных двигателей привели к развитию производств реформулированных (экологически чистых) бензинов с кислородсодержащими компонентами - оксигенатами (спирты, простые эфиры). На практике широко используются трет-бутиловые и трет-амиловые эфиры низших спиртов, а также непосредственно спирты C_1-C_4 (метиловый, этиловый, изопропиловый, трет-бутиловый). Самым дешевым оксигенатом является метиловый спирт. Тем не

менее, объем его использования в бензинах мал и продолжает сокращаться, что связано с высокой токсичностью, низкими энергетическими и эксплуатационными показателями. Поэтому он не рассматривается в качестве перспективного оксигената.

В настоящее время следует констатировать резкое сокращение производства метилтретбутилового эфира (МТБЭ) в развитых странах мира. Данное обстоятельство связано с тем, что МТБЭ очень плохо подвержен биологическому разложению, при этом хорошо растворяется в воде и является ядовитом веществом. В США и ряде других стран указанная добавка запрещена к употреблению с 2006 года. Поэтому в странах ЕС, Канаде и США приняты программы развития производств этилового спирта из растительного сырья и в среднем рост производства увеличивается на 20% в год.

Помимо обеспечения необходимого количества кислорода в бензине (2-2,7%) от оксигенатов требуются высокие октановые числа, низкая токсичность и хорошие эксплуатационные характеристики. Лучшие октановые характеристики у этилового и изопропилового спиртов. По токсичности эти спирты имеют также наилучшие характеристики. В разбавленном в углеводородах виде эти спирты имеют повышенную летучесть, что приводит к обогащению паровой фазы спиртами и большому влиянию на октановые числа и это является положительным моментом. В то же время это влияет на испаряемость и упругость паров бензинов и должно учитываться при компаундировании бензинов.

Этанол обладает целым рядом преимуществ по сравнению с нефтяным топливом, и только большая стоимость, высокая гигроскопичность препятствуют его массовому применению в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания (ДВС). А достоинства спирта следующие:

- Высокие антидетонационные свойства (октановое число – более 100). Введение этанола в бензин обеспечивает повышение октанового числа. Каждые 3% этанола в смеси с бензином обеспечивают повышение октанового числа горючего в среднем на 1 единицу. То есть спирт может

быть использован в качестве высокооктановой добавки к топливу, так как он повышает и детонационную стойкость горючего и температура самовоспламенения чистого бензина составляет 290°С, а его смеси с этанолом – 425°С.

- Компрессорный эффект с 5-процентным увеличением мощности двигателя.
- Надежное воспламенение от электрической искры при значительных изменениях состава горючей смеси (диапазон воспламеняемости по коэффициенту избытка воздуха для спирта составляет примерно 0,4…1,7).
- Меньшая токсичность отработавших газов.

Самый богатый мировой опыт использования этанола в бензине имеет Бразилия. После мирового нефтяного кризиса 1973 – 75 годов в этой стране в начале 80-х приняли программу «Топливо на основе этанола». В результате здесь до конца прошлого столетия этанол ежедневно заменял до 250 тыс. баррелей импортируемой нефти. В 90-х годах в Бразилии этиловый спирт служил горючим более чем для 7 млн. машин, а его смесь с бензином (газохол) – для еще 9 млн. авто. Этанол в этой стране изготавливают из сахарного тростника, а продают через заправочную сеть, насчитывающую 25 тысяч станций.

Вторым мировым лидером по использованию этанола в автотранспорте являются США. Здесь также реализуется программа замены бензина спиртом, который получают при переработке излишков кукурузного зерна и других зерновых культур. Чистый этанол в этой стране используется как горючее в 21 штате, а на бензоэтаноловую смесь приходятся 10% топливного рынка США. Применение спирта в качестве топлива получило поддержку и в некоторых европейских странах – в частности, Франции и Швеции. 7 ноября 2001 года две комиссии ЕС приняли так называемые биодирективы относительно использования биотоплива в странах Евросоюза. Они предусматривают обязательное применение этого горючего как добавки к бензину в будущем.

В работе рассмотрены проблемы анализа фракционного состава азеотропных смесей, содержащих углеводороды и спирт.

Актуальность данной работы заключается в том, что в последнее время в мире увеличивается производство биотоплива и биотовпливных добавок в существующие виды топлива, в частности этанола в бензин. Как правило, это сопряжено с возникновением ряда трудностей при анализе качества топливных смесей, так как бензиновые фракции в соединение со спиртами образуют азеотропную смесь.

Изучены особенности перегонки азеотропных смесей бензина с этанолом и гепнана с этанолом.

Научная новизна данной работы заключается в том, что фракционная перегонка азеотропных смесей на приборах микродистилляции и стандартной дистилляции не достаточна изучена.

Разработана методика определения фракционного состава биотопливных смесей. Показано на преимущество анализа азеотропных смесей на приборе микродистилляци.

Наряду с фракционной перегонкой нефтепродуктов в настоящее время в мире конкурирующие позиции занимает имитированная дистилляция на хроматографических колонках. Использование имитированной дистилляции на чистых углеводородных смесях дают высокую достоверность результатов, как и приборы стандартной дистилляции, но использование имитированной дистилляции с азеотропными смесями не дают достоверных результатов.

Цель работы - изучение процессов перегонки азеотропных смесей на приборе микродистилляции. Так как бензин представляет собой сложную углеводородную смесь, то для детального исследования была выбрана бинарная смесь гептана с этанолом. Для определения зависимостей температур кипения смесей углеводородных смесей от концентрации этанола был и взяты бинарные смеси гептана с этанолом, с различной начальной концентрацией этанола в смеси и произведена их фракционная перегонка на

приборе микродистилляции. Аналогично для проверки проводилась перегонка смесей на приборе стандартной дистилляции.

Практическая значимость данной работы: так как работа выполнялась по заказу фирмы Instrumentation Scientific de Laboratory (Франция), то результаты были использованы в дополнение к существующему программному обеспечению приборов PMD-100 [1-4] и PMD-110, выпускаемых в настоящее время этой фирмой.

Дополнительная информация: фирма ISL является предприятием, входящим в состав корпорации PAC (США).

2.2. Азеотропные смеси. Равновесие взаимно нерастворимых жидкостей

При рассмотрении равновесия практически взаимно нерастворимых жидкостей могут встретится два случая [5-10, 13]:

- оба компонента присутствуют и в паровой, и в жидкой фазах;

- в жидкой фазе присутствует только один из компонентов.

Первый случай отвечает состоянию системы, при котором пары обоих компонентов являются насыщенными, а в жидкости вследствие нерастворимости компонентов имеются две фазы. Соотношения между количествами фаз не оказывает влияния на состояние равновесия. Таким образом, достаточно задаться температурой системы, чтобы определить равновесное состояние, т.е. давление системы и состав паровой фазы.

Для неограниченно растворимых жидкостей, образующих идеальный раствор, давление насыщенных паров зависит от концентрации жидких фаз:

$$p = p_a x_a^{'} + p_z x_z^{'} = p_a x_a^{'} + p_z (1 - x_a^{'}) \qquad (1)$$

В отличие от идеальных растворов для двухкомпонентных систем, отклоняющихся от закона Рауля парциальные давления компонентов и общее

давление смеси при изменении концентрации изменяются не по прямой. Для рассматриваемых систем парциальные давления компонентов и смеси могут быть определены по уравнению

$$p = p_a \gamma_a x_a^{'} + p_z \gamma_z x_z^{'} = p_a \gamma_a x_a^{'} + p_z \gamma_z (1 - x_a^{'}), \qquad (2)$$

где γ_a и γ_z - коэффициенты активности.

Коэффициенты активности характеризуют степень отклонения раствора данных жидкостей от идеальной системы. Для системы с положительным отклонением $\gamma > 1$ в точке существования азеотропа давление паров принимает максимальное значение, температура кипения минимальное. Для систем с отрицательным отклонением $\gamma < 1$ в точке существования азеотропа давление паров принимает минимальное значение, температура кипения максимальное.

Для взаимно нерастворимых жидкостей в случае, когда оба компонента присутствуют в жидкой фазе, давление системы при заданной температуре не зависит от соотношения масс жидких фаз и равно сумме давлений насыщенных паров компонентов *a* и *z*.

$$p = p_a + p_z \qquad (3)$$

Точка кипения смеси не смешивающихся друг с другом жидкостей всегда будет ниже точек кипения обоих ее компонентов. Это объясняется тем, что общее давление паров смеси p всегда большее, чем парциальное давление p_a или p_z каждой отдельно взятой жидкости.

В соответствии с законом Дальтона, состав паровой фазы определится следующим образом

$$y_a^{'} = \frac{p_a}{p} = \frac{p_a}{p_a + p_z} \quad \text{и} \quad y_z^{'} = \frac{p_z}{p} = \frac{p_z}{p_a + p_z} = 1 - y_a^{'}$$

Аналогично выражается состав паровой фазы через мольный (объемный) расход паров

$$y_a^{'} = \frac{G_a^{'}}{G} = \frac{G_a^{'}}{G_a^{'} + G_z^{'}} \quad \text{и} \quad y_z^{'} = \frac{G_z^{'}}{G} = \frac{G_z^{'}}{G_a^{'} + G_z^{'}}$$

На основе приведенных выражений можно представить $\frac{p_a}{p} = \frac{G_a^{'}}{G}$ или $G_a^{'} = \frac{p_a}{p} G$. Т.е. расход компонента *a* в процессе перегонки зависит от его давления паров.

2.3. Частично растворимые бинарные системы

На рисунке 5 показана типичная кривая растворимости двух жидкостей *a* и *z*, ограниченно растворимых друг в друге [14].

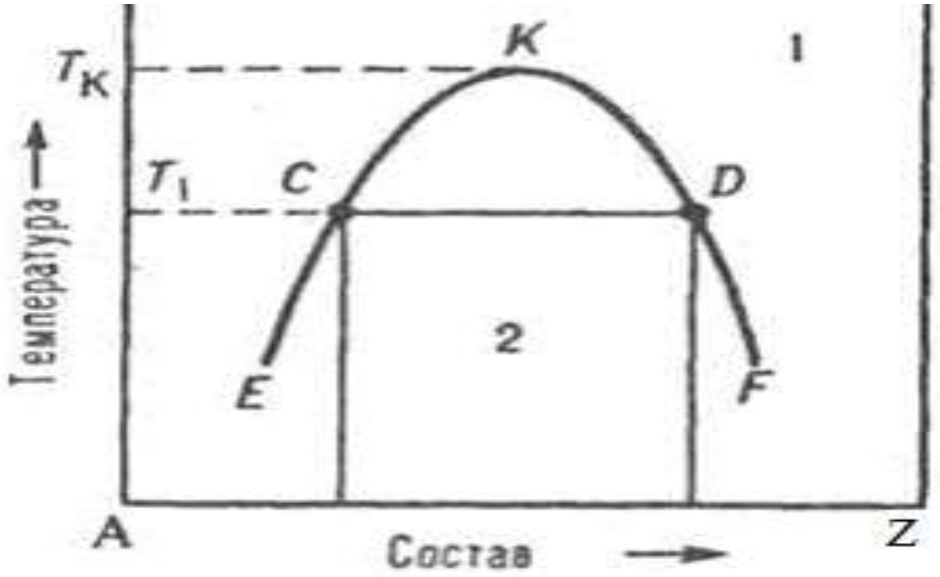


Рисунок 5. Диаграмма растворимости двойной системы, компоненты которой *a* и *z* ограниченно растворимы друг в друге; 1 - область существования однородного раствора, 2 - область сосуществования двух насыщенных растворов; ECKDF - бинодаль, CD - конода, К - верхняя критическая точка растворимости.

Точка К отвечает критической температуре растворения $T_к$, выше которой жидкости *a* и *z* неограниченно растворяются друг в друге, образуя

гомогенную смесь. Наконец, при температуре $T_к$ различие между ними исчезает; эта температура называется критической температурой растворимости (смешения), выше нее может существовать лишь одна жидкая фаза. Большинство систем с расслоением растворов характеризуются только одной критической температурой растворимости, чаще всего верхней, т. е. на диаграмме имеют незамкнутую снизу бинодаль.

Если взять смесь состава «С», имеющего азеотроп с минимумом температуры кипения, и начать нагревать, то в паровую фазу будет в основном переходить азеотроп, а жидкая фаза будет обогащаться компонентом А или Z.

2.4. Кипение азеотропных смесей. Второй закон Коновалова

Есть смеси, которые не разделяются при разгонке, например, не разделяются смеси состава: бензол (60%) – метанол (40%); спирт этиловый (96%) – вода (4%) и т.д. Температуры кипения некоторых азеотропных смесей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Азеотропные смеси

Компоненты смеси	Состав смеси, % масс.	Температура кипения смеси, °С	Температура кипения компонента, °С
Бензол Метанол	60 40	58,3	80 65
Бензол Этанол	68 32	68,2	80 78
Толуол Бутанол	32 68	105,5	110 117
Гептан Этанол	51,5 48,5	71,5	98,4 78,4

Эти смеси имеют постоянную точку кипения, которая может быть выше или ниже температуры кипения высококипящего и низкокипящего компонентов раствора [15-16]. Коновалов Д.П. установил, что причиной невозможности разделения азеотропных смесей является совпадение состава жидкой и паровой фаз. Т.е. азеотропная смесь характеризуется постоянной температурой кипения и постоянным составом раствора в процессе кипения.

2.5. Определение зависимости давления паров гептана и этанола от температуры

Анализ литературных источников [5, 8-10, 17-19] показал, что давление насыщенных паров чистых веществ в координатах lgP=f(1/T) представляет собой линейные зависимости или близкие к ним (уравнение Клапейрона-Клаузиуса). По табличным данным были построены зависимости давления насыщенных паров гептана (синяя линяя) и этанола (розовая прерывистая линия) от температуры (Рисунок 6).

Таким образом получили следующие уравнения:

$P = 10^{4,9959-1850,3/T}$ - для гептана;

$P = 10^{6,2597-2197,3/T}$ - для этанола.

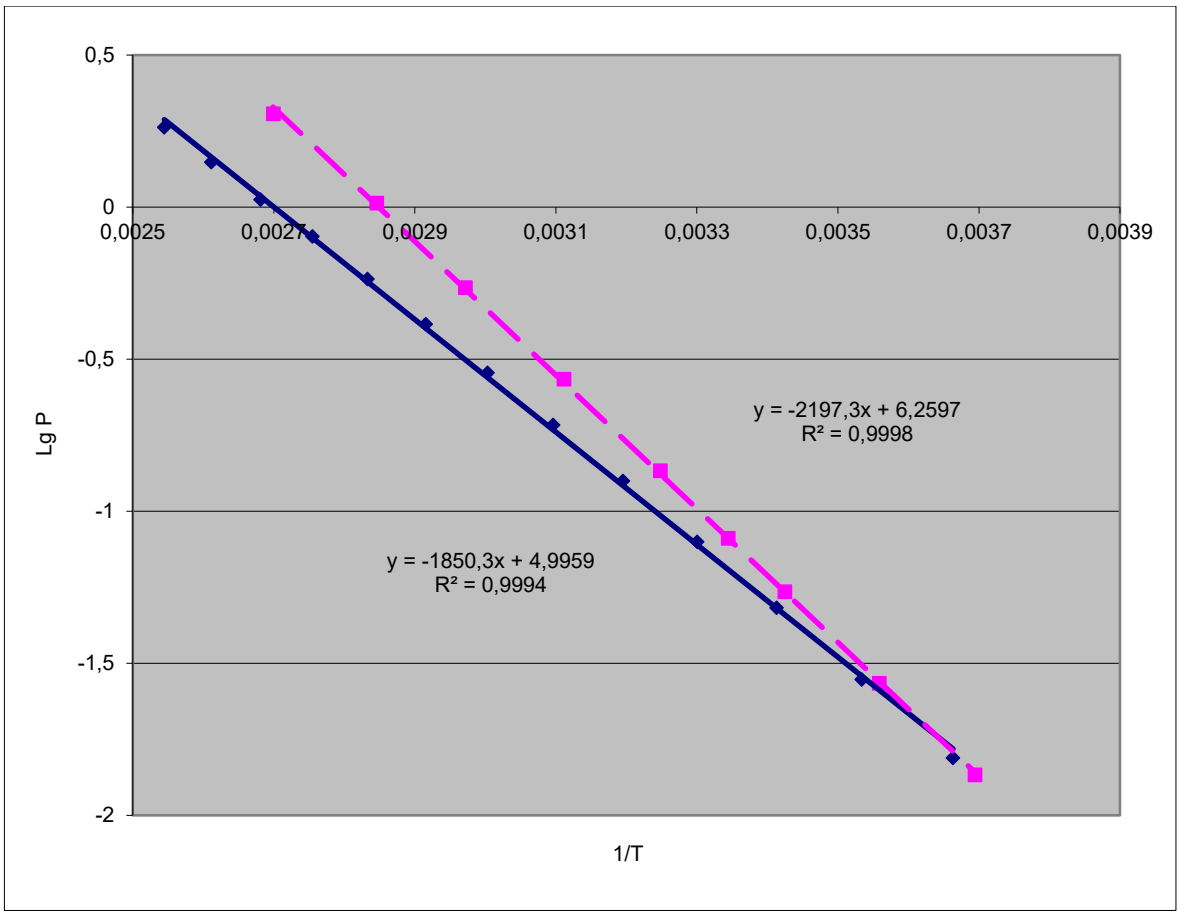


Рисунок 6. График зависимости давления насыщенны паров гептана (синяя линяя) и этанола (розовая прерывистая линия) от температуры.

2.5. Перегонка бинарной смеси этанола и гептана

Рассмотрим процесс перегонки не смешивающихся веществ на примере смеси этанола с гептаном, взятых в произвольных количествах. Эти жидкости не взаимодействуют между собой и практически не смешиваются друг с другом. При атмосферном давлении (101,3 кПа) эта смесь кипит при 71,4 °С. При этой температуре парциальное давление паров этанола составляет 77,5 кПа, а парциальное давление гептана — 42,0 кПа. Сумма этих парциальных давлений составляет 101,3 кПа. Чистый этанол при давлении, равном 101,3 кПа, имеет температуру кипения 78,4 °С, а чистый гептан — 98,4 °С. Смесь же

этих веществ кипит при 71,4 °С, т. е. ниже температуры кипения этанола и гептана.

В таблице азеотропных систем [20] для смеси этанол – гептан даны следующие характеристики азеотропной точки:

Температура кипения смеси (при атмосферном давлении) – 71 °С;

Мольная концентрация этанола – 67%

Массовая концентрация этанола – 48-49%.

Для определения соотношений концентраций (объемных, массовых и мольных) этанола в смеси был произведен их расчет и результаты сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Соотношение долей этанола в смеси

Объемная доля	Массовая доля	Мольная доля
0,05	0,057	0,117
0,1	0,114	0,218
0,3	0,331	0,518
0,45	**0,486**	**0,673**
0,5	0,536	0,715
0,7	0,729	0,854
0,9	0,912	0,958

Масса смеси $m = m_a + m_z = V_a\rho_a + V_z\rho_z$ и соответственно массовая доля $x_z = \frac{m_z}{m} = \frac{V_z\rho_z}{V_a\rho_a + V_z\rho_z}$.

Число молей смеси $N = N_a + N_z = \frac{m_a}{M_a} + \frac{m_z}{M_z} = \frac{V_a \rho_a}{M_a} + \frac{V_z \rho_z}{M_z}$ и соответственно мольная доля $x'_z = \frac{N_z}{N} = \frac{V_z \rho_z / M_z}{V_a \rho_a / M_a + V_z \rho_z / M_z}$.

Для определения зависимостей температур кипения смесей от концентрации этанола в смеси был проведен следующий эксперимент. Были взяты бинарные смеси гептана с этанолом, с различной начальной концентрацией этанола в смеси (0%, 4%, 10%, 30%, 50%, 70% и 100%) и произведена их фракционная перегонка на приборе PMD-100. В результате получили следующие зависимости (Рисунок 7).

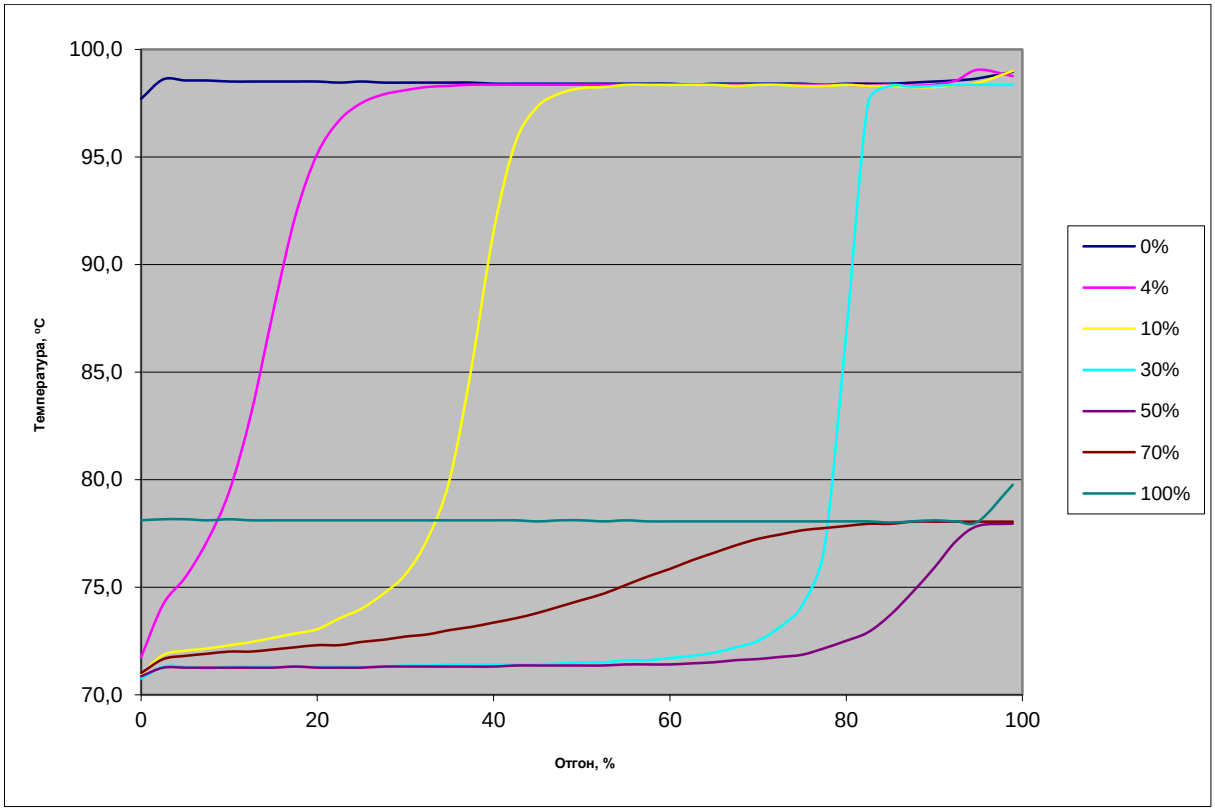


Рисунок 7. Кривые фракционной перегонки бинарной смеси гептана с этанолом с различным начальным содержанием этанола в смеси.

Анализ экспериментальных данных по зависимости температур начала кипения бинарной азеотропной смеси показал, что температуры в диапазоне

концентраций этанола в смеси 4% - 70% ниже температур кипения абсолютно чистых компонентов (Рисунок 8).

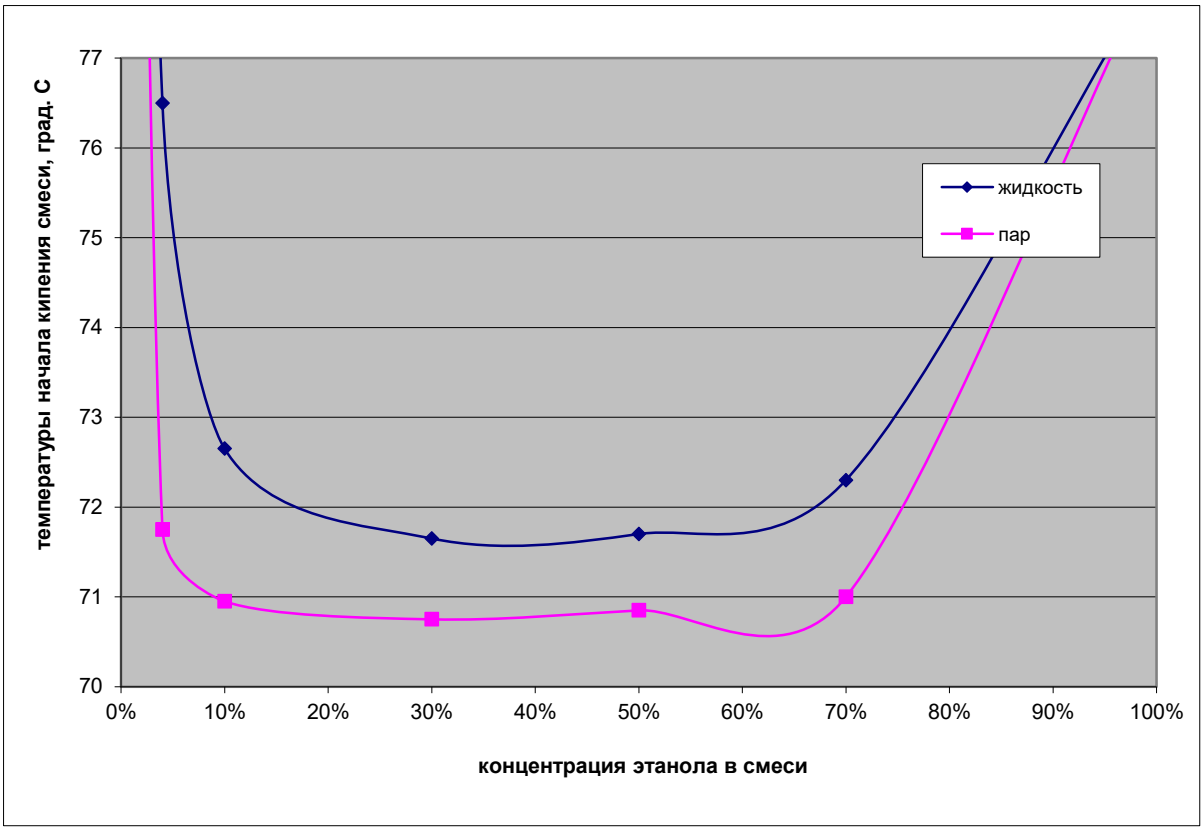


Рисунок 8. Зависимость температуры начала кипения бинарной смеси гептана с этанолом от содержания этанола в смеси.

В интервале концентраций 10 - 70% об. этанола в смеси наблюдается изотермический участок (Табл. 3). (Мольная концентрация соответствует значениям 22 – 85%).

Таблица 3

Параметры азеотропных компонентов гептан-этанол

t, °C	$p_a \cdot 10^5$, Па	x'_a	γ_a	$p_z \cdot 10^5$, Па	x'_z	γ_z	P·10^5, Па
72	0,429	0,15	2,407	0,778	0,85	1,329	1,033
72	0,429	0,5	2,407	0,778	0,5	1,329	1,033
72	0,429	0,78	2,407	0,778	0,22	1,329	1,033

Следовательно, на данном участке температура кипения смеси не зависит от концентрации этанола в смеси. Рассчитаем давление в системе по формуле $p = p_a\gamma_a x_a^{'} + p_z\gamma_z x_z^{'} = p_a\gamma_a x_a^{'} + p_z\gamma_z(1 - x_a^{'})$.

Таким образом, ключевую роль в здесь играют коэффициенты активности γ_a и γ_z.

Рассмотрим процесс кипения смесей, содержащих 4 – 50 % этанола (среда – гептан, фаза – этанол).

1. Кипение на изотермическом участке при минимальной температуре, равной температуре начала кипения смеси t_{IBP}. В данном случае давление паров подчиняется следующей зависимости:

$$p = p_a + p_z$$

2. Кипение на участке $t_{IBP} < t \le t_z$, т.е. свыше температуры начала кипения смеси и меньше температуры кипения абсолютно чистого этанола. В данном случае давление паров подчиняется следующей зависимости:

$$p = p_a\gamma_a x_a^{'} + p_z\gamma_z x_z^{'} = p_a\gamma_a x_a^{'} + p_z\gamma_z(1 - x_a^{'})$$

3. Кипение на участке $t_z < t \le t_{FBP}$. Давление паров подчиняется закону Рауля-Дальтона, как и для большинства растворов

$$p_{az} = p_a x_a^{'} + p_z(1 - x_a^{'}).$$

Рассмотрим процесс кипения смеси, содержащей 50 - 70 % этанола (среда – этанол, фаза – гептан).

Кипение происходит на участке $t_{IBP} \le t \le t_z$, т.е. свыше температуры начала кипения смеси и меньше температуры кипения абсолютно чистого этанола. В данном случае давление паров подчиняется следующей зависимости

$$p = p_a\gamma_a x_a^{'} + p_z\gamma_z x_z^{'} = p_a\gamma_a x_a^{'} + p_z\gamma_z(1 - x_a^{'})$$

Мольная доля компонента а в паровой фазе:

$$y_a' = \frac{p_a}{p} = \frac{p_a\gamma_a x_a^{'}}{p_a\gamma_a x_a^{'} + p_z\gamma_z x_z^{'}} = \frac{\alpha x_a}{\alpha x_a + x_z},$$

где $\alpha = \frac{p_a\gamma_a}{p_z\gamma_z}$ - коэффициент относительной летучести. Так как $x_a' + x_z' = 1$, то в азеотропной точке $\alpha = 1$, $y_a' = x_a'$ и $y_z' = x_z'$.

Тогда $x_a' = y_a' = \frac{p_a\gamma_a x_a^{'}}{p}$ и $\frac{p_a\gamma_a}{p} = 1$.

Отсюда $\gamma_a = \frac{p}{p_a}$ и соответственно $\gamma_z = \frac{p}{p_z}$.

Соотношение коэффициентов активности азеотропной смеси $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = \frac{p/p_a}{p/p_z} = \frac{1/p_a}{1/p_z} = \frac{p_z}{p_a}$.

Отношение давлений паров чистых компонентов не зависит от состава смесей и при заданной температуре является постоянной величиной, зависящей от физических свойств чистых веществ. Отношение же коэффициентов активности при постоянной температуре является функцией состава смесей. Соотношение коэффициентов активности бинарных систем изменяется в зависимости от состава закономерным образом (Рисунок 9).

$$\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = f(x_a') \text{ или } \frac{\gamma_a}{\gamma_z} = f(x_z')$$

Из изложенных положений следует, что образование бинарного азеотропа определяется соотношением давлением паров рассматриваемых веществ и степенью неидеальности образуемой ими системы. Чем больше отклонения от идеального поведения, тем больше могут различаться по температурам кипения вещества, образующие азеотропную смесь.

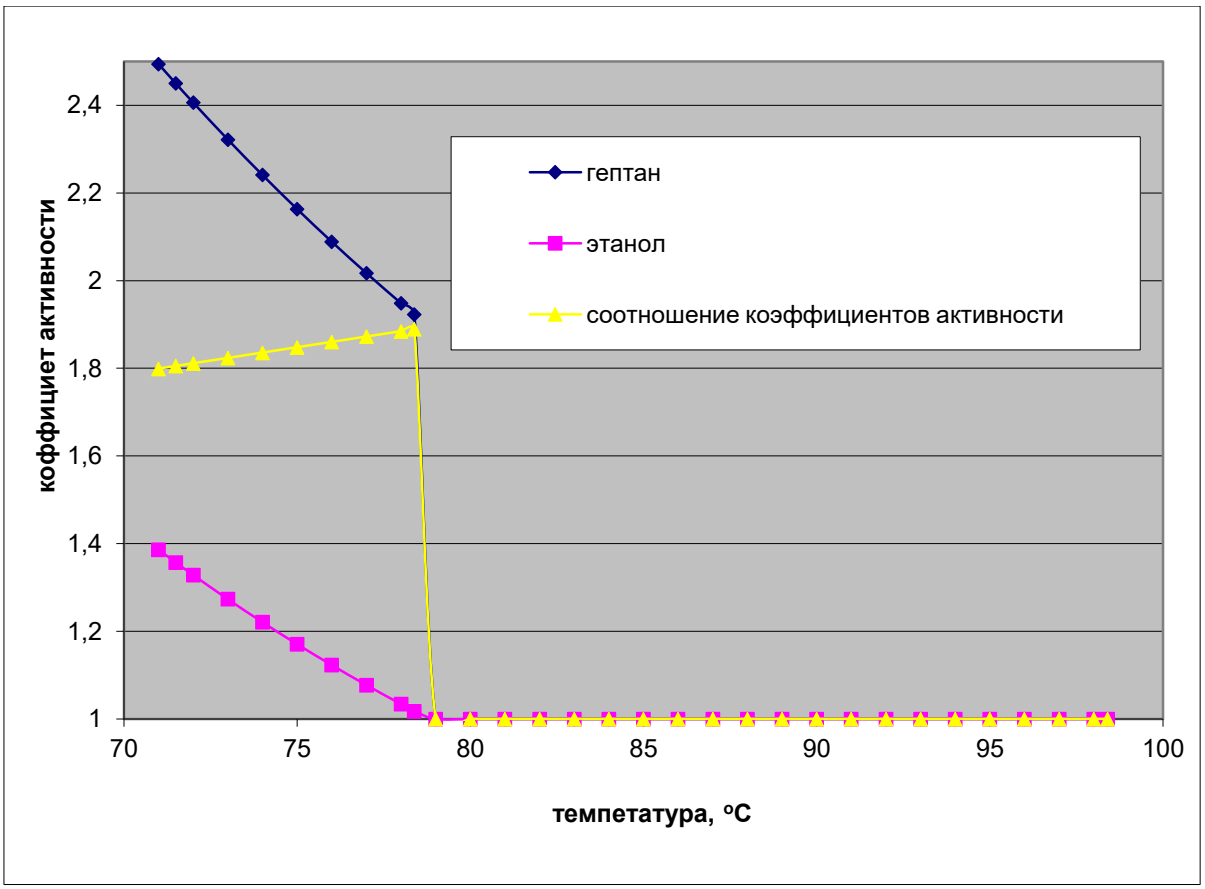


Рисунок 9. Распределение коэффициентов активности и соотношения коэффициентов активности компонентов в интервале кипения бинарной смеси.

В идеальных системах во всем диапазоне концентраций $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = 1$. Ограниченная взаимная растворимость компонентов бинарной системы является результатом больших положительных отклонений от идеального поведения. При совместном существовании паровой и двух жидких фаз система в условиях постоянного давления и постоянной температуры согласно правилу фаз при любом соотношении жидких фаз состав пара одинаков. Практическая реализация $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = f(x'_a)$ затруднительна поэтому необходимо рассмотреть косвенные методы определения компонентного состава азеотропов.

2.6. Предсказание азеотропии

Юэлом, Гарисоном и Бергом [20] предложено разделять вещества по способности образовывать водородные связи разделять на 4 группы, которые показывают степень неидеальности бинарных систем:

I группа – вещества, способные образовывать за счет сильных водородных связей трехмерные структуры (вода, этиленгликоль, глицерин, аминоспирты, оксикислоты, полифенолы, амиды);

II группа – вещества, содержащие активный водород и атом-донор (O, N, F). Это спирты, кислоты, фенолы, амины, аммиак, гидразин, фтористый водород, цианистый водород;

III группа – вещества, имеющие в молекуле атом-донор, но не имеющие активного атома водорода (кетоны, эфиры, альдегиды, нитросоединения и нитрилы, не имеющие атома водорода в α-состоянии);

IV группа – вещества, имеющие атом водорода, но не имеющие атома-донора (хлорпроизводные углеводородов);

V группа – вещества, не имеющие атома-донора, ни активного водорода (углеводороды, сероуглерод, меркаптаны и др).

Образование азеотропов является следствием межмолекулярного взаимодействия, приводящего к отклонению поведения компонентов растворов от идеального. Поэтому предсказание явления азеотропии обусловлено возможностью количественного определения указанных отклонений по данным о свойствам компонентов. Это центральная задача теории растворов, решенная лишь для отдельных случаев. Имеется ряд эмпирических формул для решения данного вопроса.

В литературе предложено большое число эмпирических методов корреляции и предсказания свойств азеотропных смесей. Большинство

методов основано на выявлении связи между температурами кипения азеотропов и компонентов полиазеотропных систем. Полиазеотропной сстемой называется серия азеотропов, у которых один компонент общий, а другим компонентом являются группа компонентов гомологического ряда.

Например, полиазеотропная система: этанол – парафиновые углеводороды. Полиазеотропные системы могут быть не только двух-, но и многокомпонентными. Для большого числа полиазеотропных систем Скольник обнаружил линейную зависимость логарифма молярной концентрации общего компонента полиазеотропной системы от температуры кипения азеотропа [21]:

$$\lg x'_{az} = A(273{,}1 + t_{az}) + B, \qquad (*)$$

где x'_{az}, А, В – эмпирические константы, которые принимают следующие значения для смеси этанола с углеводородами различных групп (табл. 4).

Таблица 4

Значение констант А и В в уравнении

Гомологический ряд	А	В
Парафиновые углеводороды	0,02525	-6,875
Циклические углеводороды	0,02524	-6,872
Циклические моноолефины	0,02755	-7,681
Циклические диолефины	0,02591	-7,105
Ароматические углеводороды	0,03422	-10,03
Олефины	0,02804	-7,856

Чем меньше угловой коэффициент А, тем больше интервал температур кипения членов гомологического ряда, образующих азеотропы с общим компонентом полиазеотропной системы. Для смеси гептан–этанол

зависимость концентрации этанола от температуры (Рисунок 10), вычисленный по формуле (*). Т.е. данная формула работает в диапазоне концентраций этанола $x'_z = 67 - 100\%$.

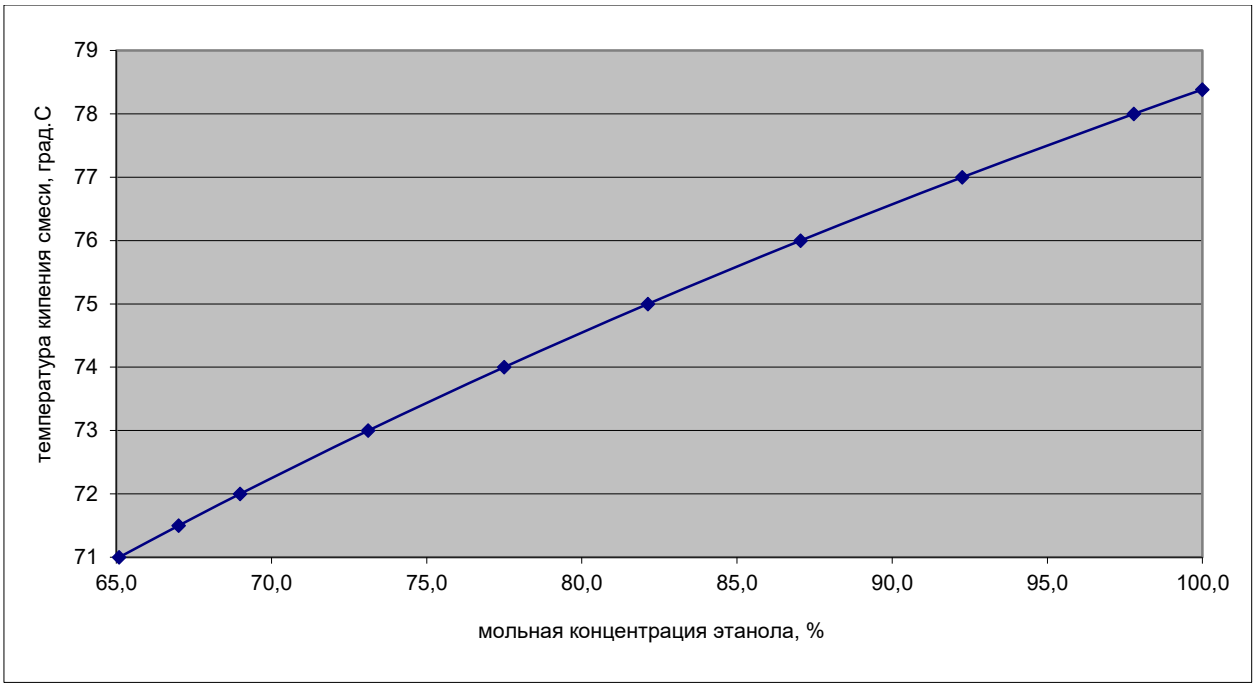


Рисунок 10. Зависимость температуры кипения азеотропной смеси гептан-этанол от концентрации этанола.

Заключение. Углеводород, их смеси или узкая нефтяная фракция, образующая с этанолом азеотропную смесь при начальной концентрации этанола в смеси более 45% об. (48,6% масс. и 67% мольн.) имеет температуру кипения меньшую температуры кипения чистого этанола. Это видно на графиках зависимости температур от отгона для бинарной смеси гептана с этанолом и сложной смеси бензина с этанолом (Рисунок 8 и 11).

Анализ экспериментальных данных температур конца кипения гептана с этанолом и бензина с этанолом показал, что при избыточном содержании этанола в смеси температуры конца кипения меси стремиться к значению температуры кипения абсолютно чистого этанола (Рисунок 12). Это объясняется тем, что в условиях существования азеотропной смеси и при

наличии компонента с большей удельной теплотой испарения (этанола) первой выкипает компонент с меньшей удельной теплотой испарения.

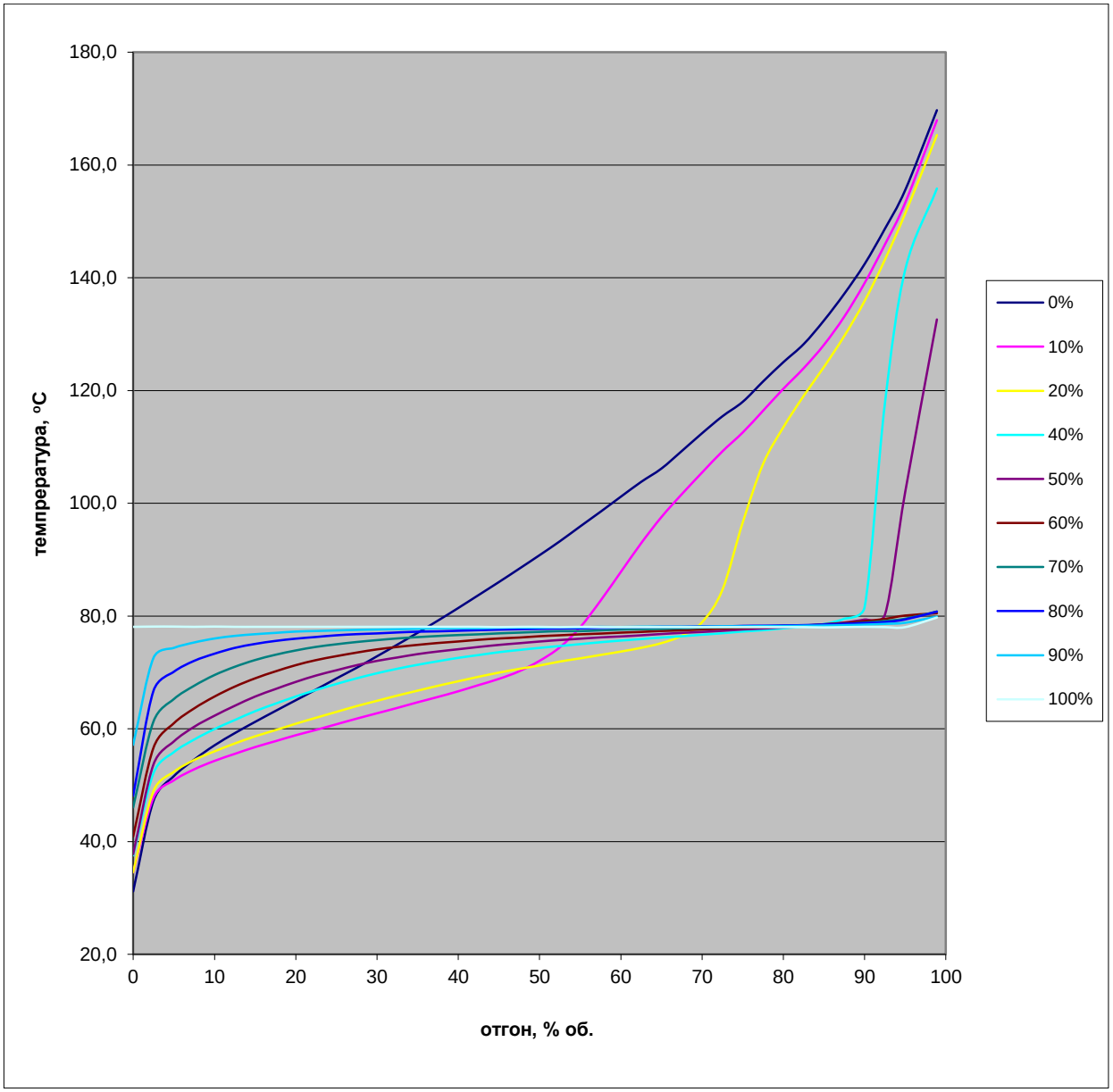


Рисунок 11. Кривые фракционной перегонки смеси бензина с этанолом с различным начальным содержанием этанола в смеси.

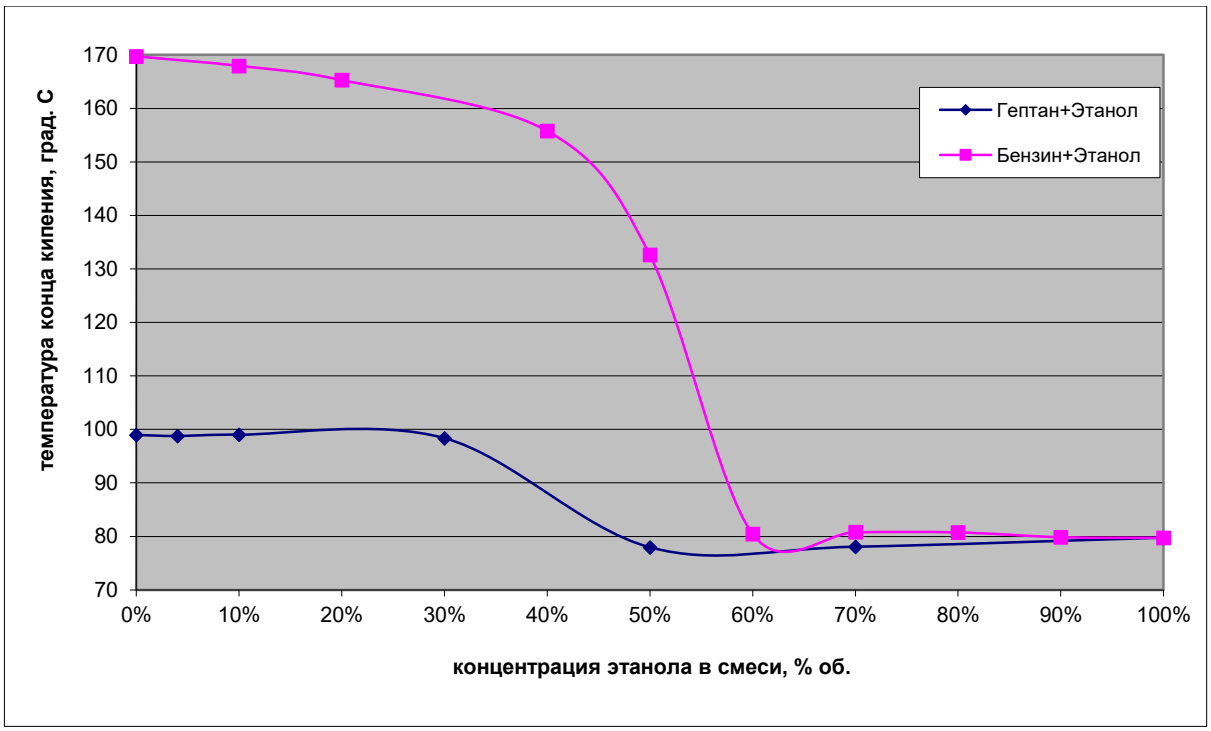


Рисунок 12. Зависимость температур конца кипения смеси в зависимости от начальной концентрации этанола в смеси.

2.7. Высокооктановые кислородсодержащие топливные композиции, их свойства.

Актуальность проблемы. Автомобильный транспорт для большинства стран и отдельных регионов является основным источником загрязнения окружающей среды. После запрета применения свинецсодержащих антидетонаторов следующим шагом на пути защиты воздушного бассейна от токсичных соединений в составе выхлопных газов явилось вовлечение в состав автомобильных бензинов высокооктановых кислородсодержащих добавок – оксигенатов (МТБЭ – метилтретбутилового эфира, метанола, этанола и др.). Эти добавки, наряду с повышением октанового числа бензинов, способствуют снижению содержания токсичных углеводородов и монооксида углерода в выхлопных газах.

Целью настоящей работы является исследование эффективности применения и свойств этанол-бензиновых топливных композиций. Таким образом, проблема создания эффективных спирто-бензиновых топливных композиций, удовлетворяющих требованиям современных стандартов, является одной из актуальных задач отрасли. Наиболее распространенными компонентами товарных бензинов для многих стран является риформат (продукт каталитического риформинга). Его доля в общем бензиновом фонде России, например, составляет более 55 %, а на отдельных нефтеперерабатывающих заводах более 70 %. Поэтому исследования были начаты с изучения фазовой стабильности риформат-этанольных смесей.

Первым необходимым условием применения этанол-бензиновой смеси в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания является её гомогенность, которая обеспечивает работу двигателя без его реконструкции.

Исследование фазовой стабильности наиболее распространенных высокооктановых компонентов товарных бензинов с этанолом. На рисунке 13

показана зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольной смеси от концентрации этанола в бензине. Как следует из рисунка 13, с повышением содержания этанола с 1 до 3 % стабильность смеси снижается, а при дальнейшем повышении концентрации этанола наоборот возрастает.

Как известно, в составе риформатов преобладают ароматические углеводороды. Поэтому практический интерес представляет изучение влияния концентрации индивидуальных ароматических углеводородов на стабильность риформат-этанольных смесей. Стабилизирующий эффект ароматических углеводородов наглядно иллюстрирует рисунок 14.

Стабилизаторы должны хорошо растворяться как в бензине, так и в этаноле, взаимодействовать с этанолом как поверхностно-активное вещество (ПАВ) и удерживать молекулы воды в смеси, не позволяя им соединяться и образовывать осадок.

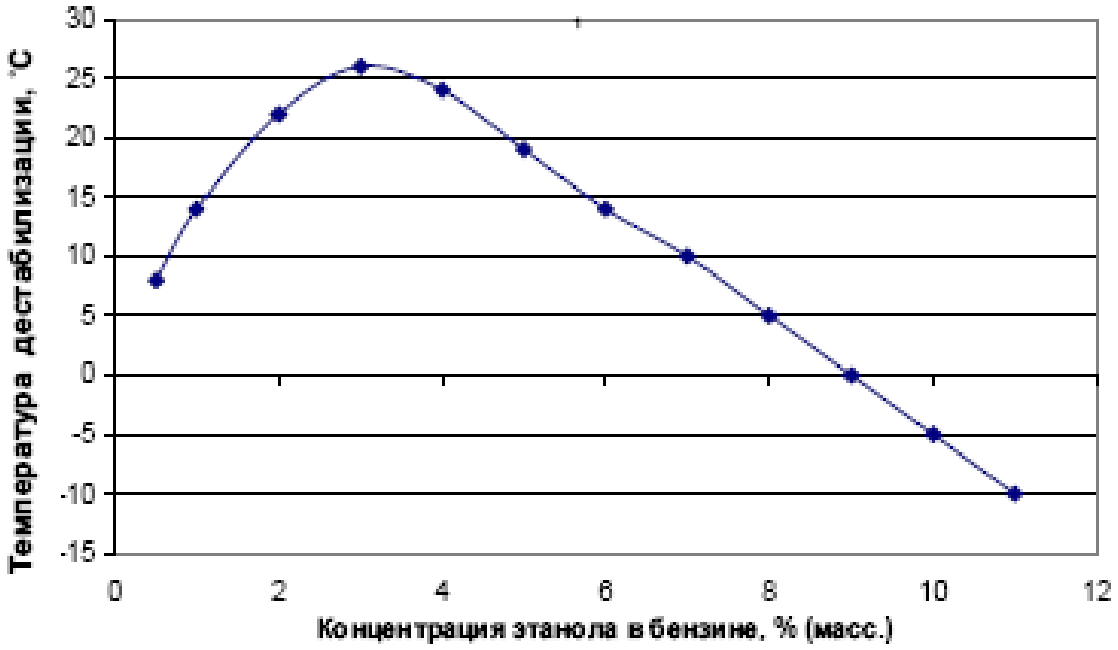


Рисунок 13. Зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольной смеси от концентрации этанола [22].

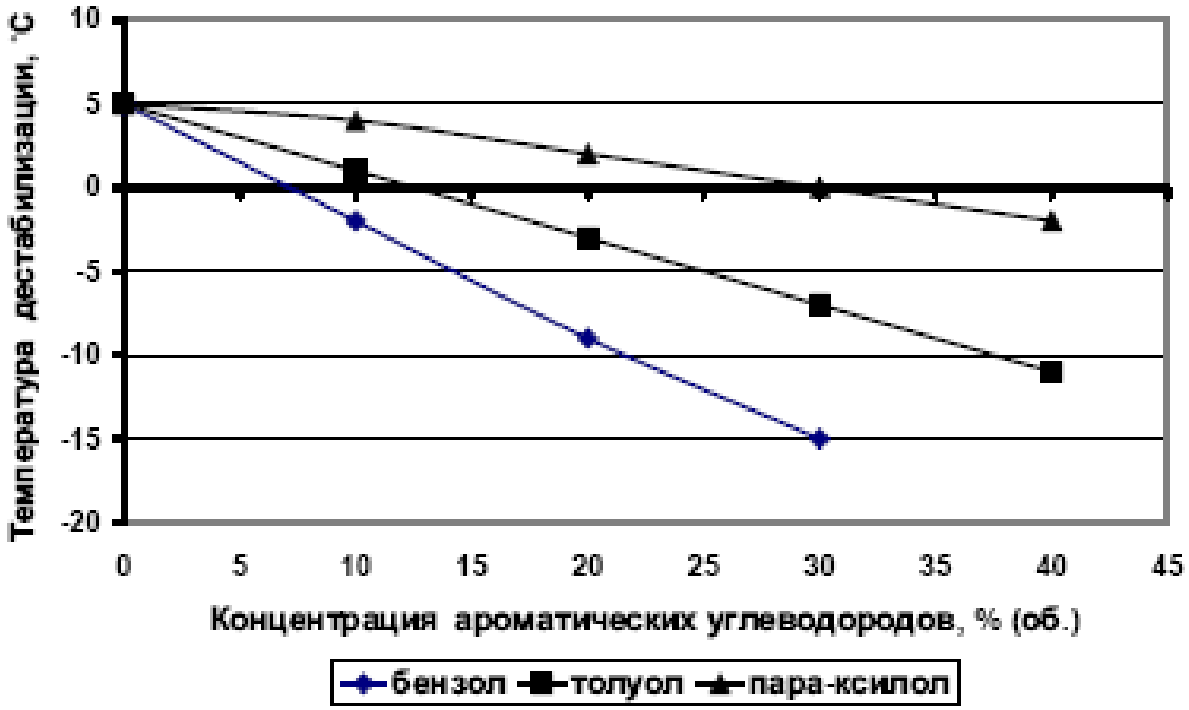


Рисунок 14. Зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольной смеси от концентрации индивидуальных ароматических углеводородов [22].

Таким образом, исследования показали, что высокое содержание ароматических углеводородов в бензинах риформинга обеспечивает относительно высокую стабильность их смесей с этанолом. Однако, несмотря на это, при отсутствии сорастворителей температура, ниже которой смесь сохраняет стабильность, остается достаточно высокой. Например, даже смесь на основе риформата, содержащая 2,7 % (масс.) кислорода, имеет температуру дестабилизации всего 13 °С, в то время как по российским стандартам уже для летней марки бензина она должна быть ниже минус 5 °С. Это обстоятельство еще раз подтверждает актуальность поиска эффективных и доступных сорастворителей этанол-бензиновой смеси.

В качестве стабилизаторов этанол-бензиновой смеси исследовали различные классы кислородсодержащих органических соединений. На рисунке 15 показаны зависимости температуры дестабилизации риформат-этанольных смесей от концентрации сорастворителей для одноатомных спиртов.

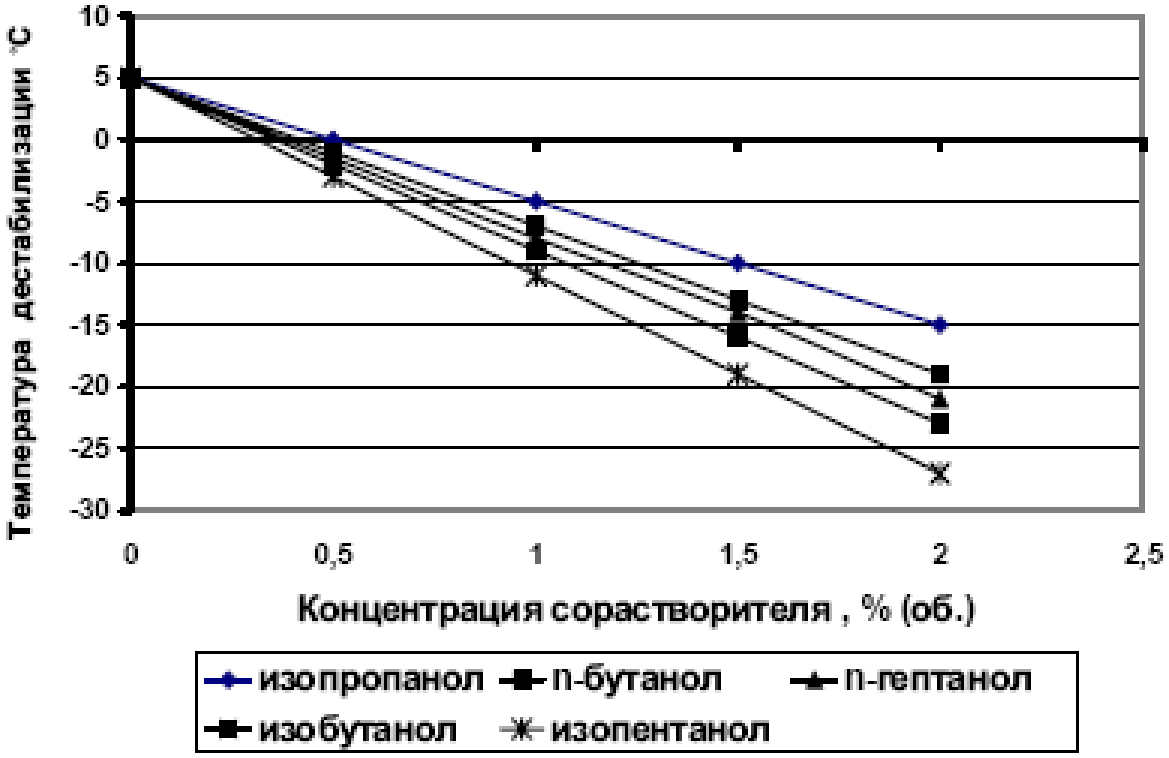


Рисунок 15. Зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольной смеси от концентрации сорастворителя [22].

Как видно из рисунка 3, среди исследованных сорастворителей максимальную эффективность проявляет изопентанол, далее идут изобутанол, n-гептанол и n-бутанол. Вышеуказанные спирты традиционно используются в качестве растворителей или сырья для различных процессов нефтехимии.

Известно, что этанол с большинством углеводородов образует положительный азеотроп. Вследствие этого повышается летучесть смеси. На

рисунке 4 приведена зависимость давления насыщенных паров риформат-этанольной смеси от концентрации этанола. Согласно требованиям Европейского комитета стандартов, введенных в странах ЕЭС с января 2000 г., давление насыщенных паров товарных бензинов не должно превышать 60 кПа. Из рисунка 16 видно, что при добавлении этанола давление насыщенных паров бензина повышается в исследованном интервале и в то же время остается в пределах нормы.

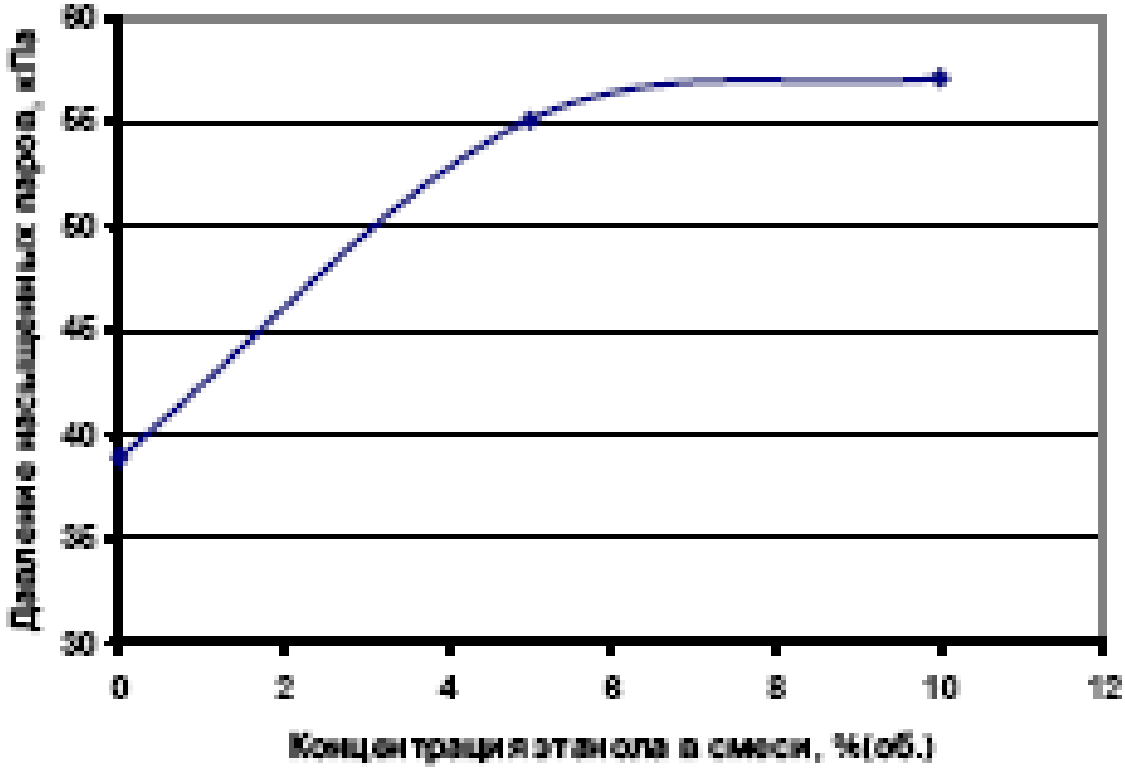


Рисунок 16. Зависимость давления насыщенных паров СБС от концентрации этанола в смеси [22].

Проводились теоретические исследования влияния предложенных кислородсодержащих соединений на мощностные и экономические показатели двигателя. Расчеты показывают, что при работе двигателя на данных топливных композициях, как и при использовании всех традиционных кислородсодержащих топливных композиций, снижаются низшая теплота

сгорания и топливная экономичность двигателя. Последний показатель, например, снижается для полученных топливных композиций на 1,0 - 1,7 %. Однако благодаря более высокой активности кислородсодержащих соединений при горении расширяется диапазон устойчивого сгорания топливных композиций на 1,2 - 1,3 %, что приводит к фактической экономии топлива. Необходимо отметить, что введение кислородсодержащих компонентов в состав топлива существенно улучшает его экологические показатели.

Вывод. Для достижения поставленной цели были решены ряд научных и технических задач, из которых наиболее важными являлись следующие:

1. Исследование фазовой совместимости этанол-бензиновых смесей с учетом углеводородного состава базового бензина с целью повышения эффективности применения сорастворителей.

2. Исследование органических сорастворителей этанол-бензиновых смесей.

3. Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств полученных кислородсодержащих топливных композиций.

РАЗДЕЛ 3. ПИРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ

3.1. Фракционный состав и его влияние на основные эксплуатационные свойства топлив.

Рассматривается влияние фракционного состава топлив на качество работы двигателей, современные способы и устройства для определения фракционного состава светлых нефтепродуктов (ручной, автоматический, экспресс-метод). Также рассмотрена возможность вычисления температур паров выкипающего нефтепродукта в колбе стандартизованного аппарата простой постепенной перегонки пирометрическим методом, что позволит скорректировать нагрев испытуемых нефтепродуктов и обеспечить более чёткое выполнение требований стандартных методик ко времени падения первой капли (начало кипения) в автоматическом режиме без необходимости ручной корректировки нагрева оператором. С этой целью разработана математическая модель процесса теплообмена между парами нефтепродукта и окружающей средой. Проведен эксперимент и по экспериментальным данным осуществлена проверка разработанной модели теплообмена.

Актуальность данной работы заключается в том, что при фракционной перегонке топливных смесей с заранее неизвестными свойствами в автоматических приборах дистилляции возникал «кризис» начала кипения, т.е. если смесь содержала легкокипящие углеводороды возникало бурное вскипание в начале перегонки и жидкий продукт выбрасывало в горловину колбы, при этом кипящая жидкость касаясь чувствительного элемента платинового термометра сопротивления PT-100 значительно искажала результаты. Результаты были сильно завышены. В то же время, если оператор в начале перегонки устанавливал заниженную мощность нагрева, то наряду с длительностью нагрева высококипящих продуктов, возникали заниженные значения температуры начала кипения. При этом автоматический регулятор процесса перегонки, для того чтобы вывести процесс перегонки на

стандартное значение скорости (4,5 мл/мин) резко увеличивал мощность нагревателя. Это приводило к преждевременному выходу из строя дорогостоящих стеклянных перегонных колб. Цена 1 колбы на фирме Instrumentation Scientifique de Laboratory (ISL) составляет примерно 70 евро.

Научная новизна. Разработана методика пирометрического метода контроля процесса нагрева испытуемого продукта на автоматическом приборе фракционного состава светлых нефтепродуктов “Optidist”, которая позволила устранить существующие недостатки.

Цель работы - изучение процессов теплообмена между перегонной колбой и окружающей средой, с последующей фиксацией показаний термометров и пирометров. Разработка математической модели теплообмена и её экспериментальная проверка.

Практическая значимость данной работы: так как работа выполнялась по заказу фирмы Instrumentation Scientific de Laboratory (Франция), входящую в американскую корпорацию Petroleum Analyzer Corporation (PAC), то результаты были использованы в дополнение к существующему управляющему программному обеспечению приборов “Optidist”, выпускаемых в настоящее время этой фирмой.

Бензины предназначены для применения в поршневых двигателях внутреннего сгорания с принудительным воспламенением (от искры). В зависимости от назначения их разделяют на автомобильные и авиационные. Современные бензины должны удовлетворять ряду требований, обеспечивающих экономичную и надежную работу двигателя [23]:

- иметь хорошую испаряемость, позволяющую получить однородную топливовоздушную смесь оптимального состава при любых температурах;
- иметь групповой углеводородный состав, обеспечивающий устойчивый, бездетонационный процесс сгорания на всех режимах работы двигателя.

К физико-химическим показателям, от которых зависит испаряемость бензинов, относят давление насыщенных паров, фракционный состав.

Требования к фракционному составу бензинов определяются конструкцией автомобильного двигателя и климатическими условиями его эксплуатации. С одной стороны, необходимо обеспечить запуск двигателя при низких температурах, с другой стороны — предотвратить нарушения в работе двигателя, связанные с образованием паровых пробок при высоких температурах. Пусковые свойства бензина зависят от содержания в нем легких фракций, которое может быть определено по температуре перегонки 10 % отгона. Чем ниже температура окружающего воздуха, тем больше легких фракций требуется для запуска двигателя (см. табл. 5). 50 %-я точка кипения бензина оказывает наиболее существенное влияние на прогрев двигателя.

Таблица 5

Фракционный состав (температуры кипения) нефтепродуктов, °С

Точки кипения	Бензины		Реактивные топлива	Дизельное топливо
	авиационные	автомобильные		
Н. К.	> 40	>35	145	-
10 %	82	70	175	-
50 %	105	115	225	280
90 %	145	180	270	340
К. К.	180	195	280	360

Для нормальной работы двигателя большое значение имеет полнота испарения топлива, которая характеризуется температурой перегонки 90 % бензина и температурой конца кипения. При неполном испарении бензина во впускной системе часть его может поступать в камеру сгорания в жидком виде, смывая масло со стенок цилиндров. Жидкая пленка через зазоры поршневых колец может проникать в картер, при этом происходит разжижение масла. Это приводит к повышенным износам и отрицательно влияет на мощность и экономичность работы двигателя. Снижение

температуры конца кипения бензинов может повысить их эксплуатационные свойства, однако это снижает % выхода бензина на сырьё.

Топливо реактивных двигателей самолётов. Испаряемость реактивных топлив влияет на пределы устойчивого горения топлива, полноту сгорания, нагарообразование в камере сгорания двигателя, бесперебойную работу топливных насосов и склонность к образованию паровых пробок в топливной системе самолетов в условиях высотных полетов. При этом температура начала кипения и 10 % (об.) топлива характеризует его склонность к образованию паровых пробок в топливной системе и пусковые свойства, а 98 % (об.) — полноту испарения, определяющую полноту сгорания топлива.

Дизельное топливо. От фракционного состава зависят качество распыления и полнота сгорания. Если в дизельном топливе много легких углеводородов, нарушается процесс сгорания. Тяжелое, высококипящее топливо при распылении образует более крупные капли, ухудшая качество горючей смеси и повышая расход топлива.

При уменьшении температуры 10% и 50% точек кипения происходит ухудшение пусковых свойств. Увеличение температуры 50% отгона ведет к снижению экономичности двигателя, увеличению дымности выхлопных газов. Современные форсированные дизели могут надежно работать только на топливе нормированного фракционного состава: температура 96% кипения не должна быть выше 360°С.

В настоящее время на международном рынке используются автоматические анализаторы, производимые американской корпорацией Petroleum Analiser Corporation (PAC), которая стремится быть монополистом на рынке приборов. На рисунке 17 представлен прибор Optidist, производимый этой корпорацией. Прибор не требует никаких предварительных тестов или настроек, оптимальные параметры предварительного нагрева и собственно анализ ведется с первой попытки в полностью автоматическом режиме в соответствии с выбранным стандартом.

Рисунок 17. Автоматический анализатор фракционного состава нефтепродуктов “Optidist”.

Автоматическая оптимизация процесса нагрева позволяет не только улучшить эксперимент, но и защищает материал колбы от излишнего перегрева. Это положительно сказывается на сроке эксплуатации дистилляционных колб и нагревателя, уменьшает риск возникновения пожара вследствие разрушения колбы во время анализа.

3.2. Пирометрические методы контроля температур кипения жидкости в колбе

В современных автоматических анализаторах фракционного состава светлых нефтепродуктов возникает необходимость пирометрического контроля температур нагрева исходных проб испытуемых веществ, что особенно важно в случае загрузки в колбу анализатора продукта с малоизвестными свойствами. Это позволит избежать перегрева и «бурного вскипания» легкокипящих, а также ускорить нагрев высококипящих нефтепродуктов и обеспечить выполнение требований стандартных методик перегонки по времени падения первой капли (начало кипения) в автоматическом режиме без необходимости ручной регулировки нагрева оператором.

Для разработки методики пирометрического управления нагревом предварительно проведём эксперимент с эталонным индивидуальным углеводородом на приборе Optidist. Результаты эксперимента представлены на рисунке 18-19.

Рисунок 18. Фотография процесса кипения углеводородов в колбе прибора Optidist

На рисунке 20 представлено распределение температур по времени проведения анализа пробы эталонного вещества (гексадекана). В интервале 0 – 650 с (>10 мин.) происходит нагрев пробы, в интервале 650 – 2270 с (38 мин) наблюдается изотермический участок. Это свидетельствует о наступлении

динамического равновесия между конденсирующимся паром и окружающей средой (воздухом).

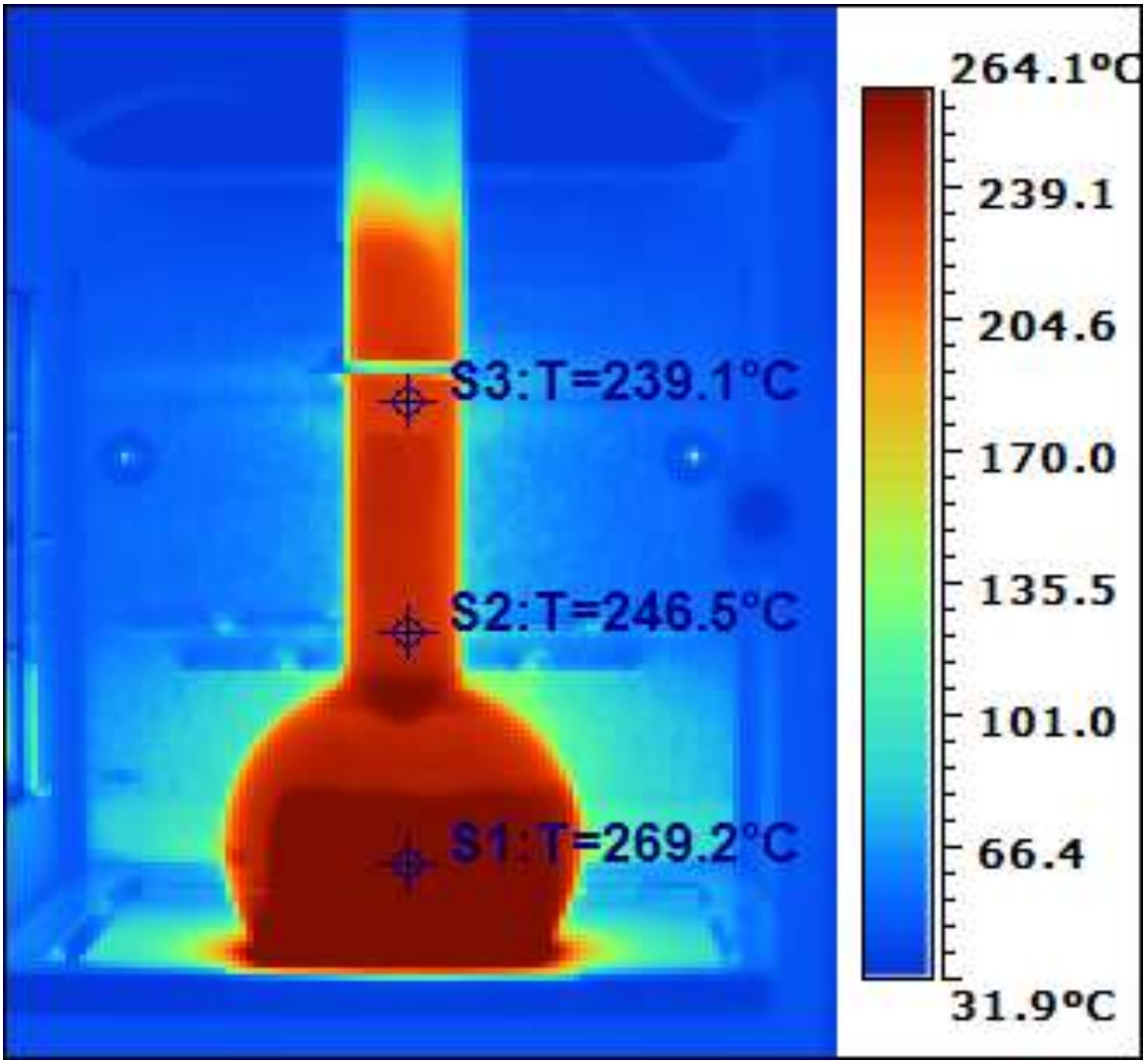


Рисунок 19. Фотография, полученная с помощью тепловизора (пирометра)

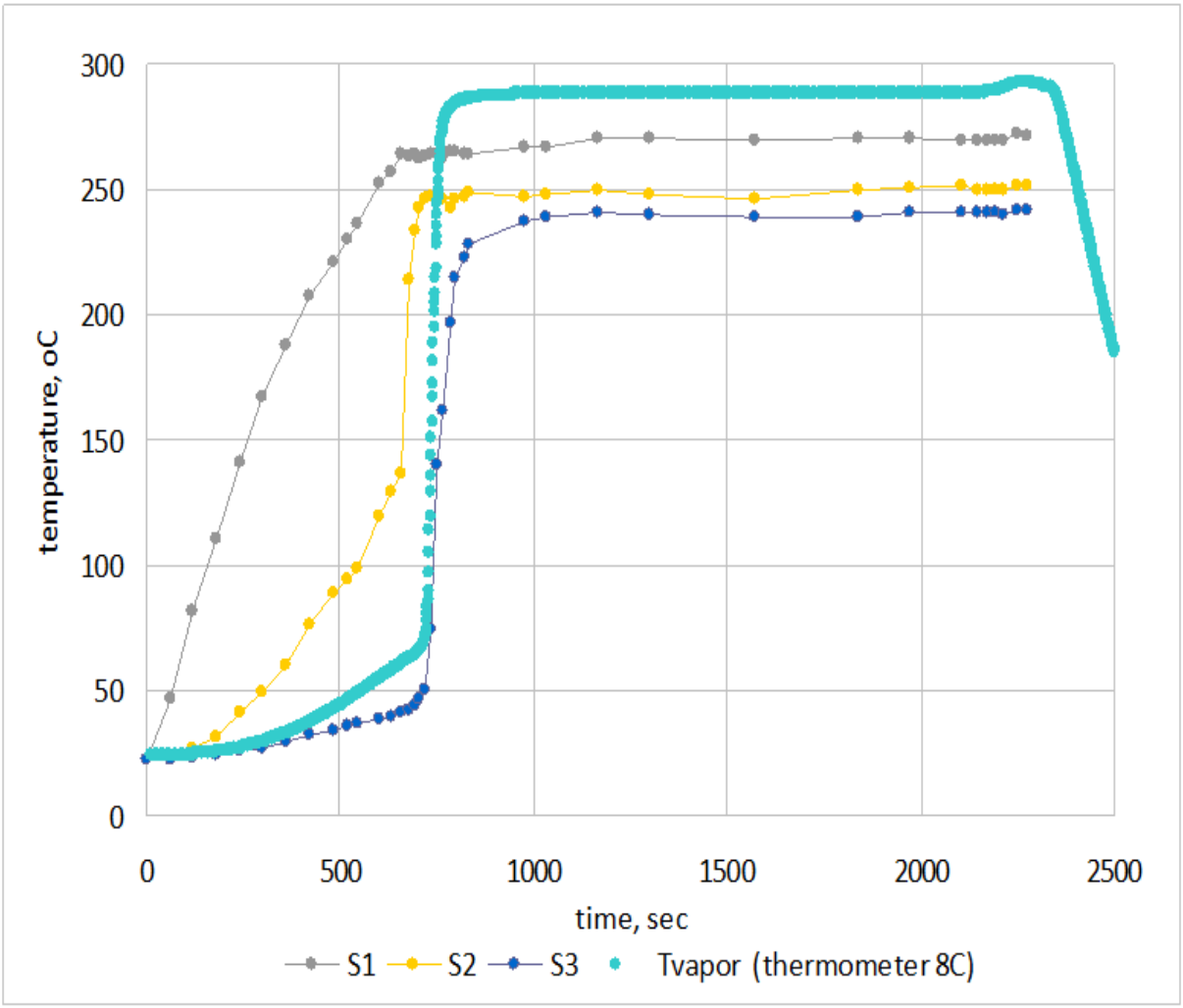


Рисунок 20. Распределение температур по времени проведения анализа пробы эталонного вещества (гексадекана).

3.3. Разработка математического описания тепловых процессов, происходящих в перегонной колбе

Для разработки математического описания тепловых процессов в колбе составим математическую модель процесса теплопередачи через стенку колбы (Рисунок 21). Основное уравнение теплопередачи [28]:

$$Q = KF\Delta t\,, \tag{1}$$

где F – поверхность теплопередачи, м^2, Δt - средняя разность температур между конденсирующимся паром и окружающим воздухом.

Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{1/\alpha_1 + (\delta/\lambda)_c + 1/\alpha_2} \tag{2}$$

Коэффициент теплоотдачи конденсирующегося пара на вертикальной поверхности (Рисунок 22) [29]:

$$\alpha_1 = 2{,}04\varepsilon_k \cdot \sqrt[4]{\frac{\rho_k^2 \lambda_k^3}{\mu_k} \cdot \frac{r_k}{H}} \cdot \Delta t_k^{-0{,}25}\,, \tag{3}$$

где соответственно теплофизические свойства конденсата: ρ_k - плотность, кг/м^3, λ_k - коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), μ_k - динамической вязкости Па·с, r_k - удельная теплота испарения (конденсации), Дж/кг, Н – высота плёнки конденсата, м;

$$\Delta t_k = t_k - t_{вн.ст.}\,, \tag{4}$$

$(\delta/\lambda)_{glass}$ - термическое сопротивление стеклянной стенки.

Поправочная функция $\varepsilon_k = \left[\left(\frac{\lambda_{cm}}{\lambda}\right)^3 \frac{\mu}{\mu_{cm}}\right]^{1/8}$, учитывающая влияние переохлаждённого конденсата на процесс теплоотдачи. Значение этой функции может быть существенной для вязких конденсатов при больших Δt_k.

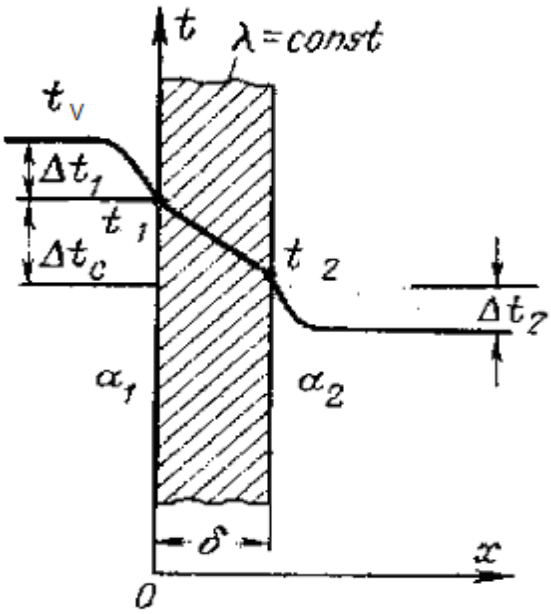


Рисунок 21. Процесс теплопередачи через стенку колбы.

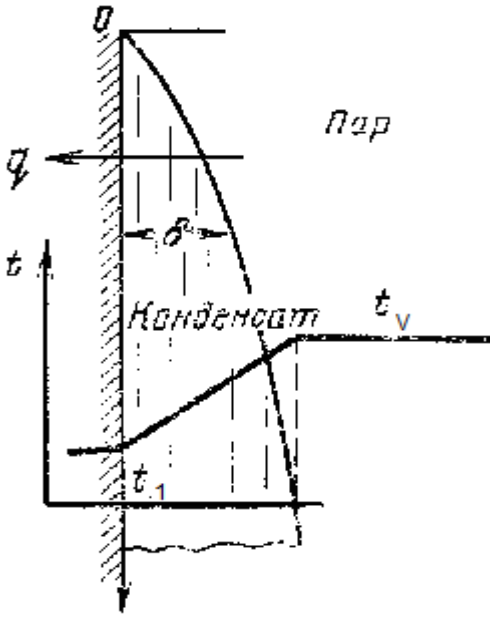


Рисунок 22. Процесс теплоотдачи при конденсации пара.

Коэффициент теплоотдачи от горячей вертикальной стенки к окружающему воздуху [29]:

$$\alpha_2 = 1{,}98\sqrt[4]{t_2 - t_{air}} \tag{5}$$

Плотность теплового потока (теплонапряженнось)

$$q = \frac{Q}{F} = K\Delta t \tag{6}$$

Тепловой поток от конденсирующегося пара

$$q_k = \alpha_1 (t_v - t_{1.}) \tag{7}$$

Тепловой поток через стенку колбы

$$q_c = \frac{\lambda_c}{\delta_c}(t_1 - t_{2.}) \tag{8}$$

Поток тепла, идущий от наружной стенки в окружающий воздух

$$q_{air} = \alpha_2 (t_2 - t_{air}) \tag{9}$$

Пренебрегая величиной тепла, идущего на нагрев стенки колбы $\left(c_c m_c \frac{dt}{d\tau} \approx 0 \right)$, исходя из теплового баланса, можно получить тождество

$$q_k \approx q_c \approx q_{air} = q \tag{10}$$

Подставив уравнение (5) в (9) получим

$$q_{air} = 1{,}98 (t_2 - t_{air})^{1,25} \tag{11}$$

Данная формула справедлива при относительно невысоких температурах. При повышенных температурах имеет место наряду со свободной конвекцией и тепловое излучение. Тогда формулу (10) можно переписать следующим образом

$$q_k \approx q_c \approx (q_{air} + q_\lambda) = q \tag{12}$$

Таким образом, температуру наружной стенки определим по показаниям пирометра (тепловизора).

$$q_\lambda = 5{,}7 \varepsilon_\lambda \left[\left(\frac{t + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t + 273}{100} \right)^4 \right] \tag{13}$$

где ε_λ - коэффициент излучения. Для стекла $\varepsilon_\lambda = 0{,}937$ [29].

Тогда температуру внутренней стенки колбы определим, преобразовав формулу (8)

$$t_1 = \frac{\lambda_c}{\delta_c} q + t_2 \tag{14}$$

Теплофизические свойства углеводородного конденсата в первом приближении определим при температуре внутренней стенки колбы. При значительной величине

$$\Delta t_k = \Delta t_1 = (t_v - t_{1.}) \tag{15}$$

более 30 – 40 град. расчет можно уточнить.

Преобразуем уравнения (3), (7) и (13) и получим

$$q_k = 2{,}04\sqrt[4]{\frac{\rho_k^2 \lambda_k^3}{\mu_k} \cdot \frac{r_k}{H}} \cdot \Delta t_1^{3/4} \tag{16}$$

Отсюда

$$\Delta t_1 = \left[\frac{q}{2{,}04\varepsilon_k \sqrt[4]{\frac{\rho_k^2 \lambda_k^3}{\mu_k} \cdot \frac{r_k}{H}}} \right]^{4/3} \tag{17}$$

Вероятная температура углеводородных паров

$$t_v = \Delta t_1 + t_1 \tag{18}$$

3.4. Обработка результатов эксперимента.

Для практической реализации, в случае перегонки сложных смесей нефтепродуктов, в которых обязательно требуется информация о вязкостно-температурной зависимости, использование формулы (17) затруднительно. Поэтому целесообразнее всего воспользоваться экспериментальными значениями коэффициента теплоотдачи. На основе обработки экспериментальных данных были получены численные значения коэффициентов теплоотдачи конденсации углеводородных паров на стенке горловины колбы в точках S2 и S3.

Они примерно составляют

$$\alpha_{S2} = 250\,\text{Вт/(м}^2\cdot\text{К)}, \qquad \alpha_{S3} = 150\,\text{Вт/(м}^2\cdot\text{К)}.$$

Представив соотношения, получим

$$\varepsilon_S = \frac{\alpha_{S3}}{\alpha_{S2}} = 0{,}7 \tag{19}$$

Это соотношение позволяет видеть, как влияет переохлажденный конденсат на значение коэффициентов теплоотдачи в различных точках горловины колбы. К тому же в зоне пароотводной трубки может присутствовать незначительное количество воздуха, которое приводит к снижению коэффициента теплоотдачи при конденсации паров.

Нанесём на график (Рисунок 23) значения термических сопротивлений процесса теплопередачи

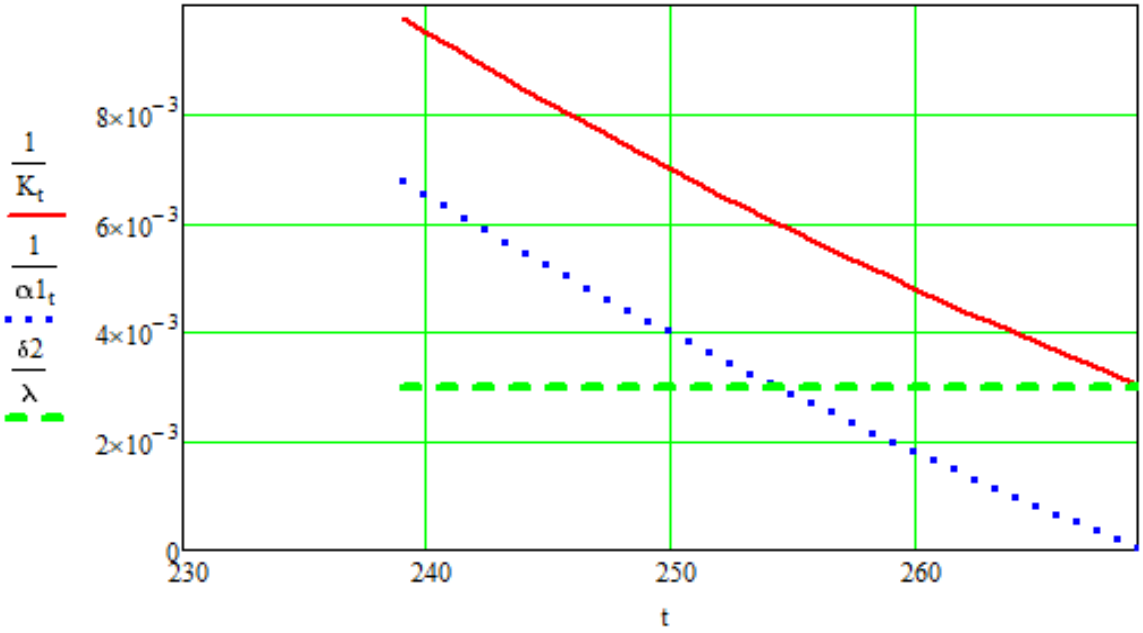


Рисунок 23. Термические сопротивления процесса теплопередачи (красная линия суммарное значение, зелёная пунктирная – стеклянной стенки, синяя точечная – пленки конденсата).

Как видно из графика мы получили линии, очень близкие к прямым. Поэтому целесообразно произвести детальную обработку экспериментальных данных, с целью получить функциональную зависимость термического сопротивления конденсата от разности показаний пирометров. Представим на графике (Рисунок 24) эту зависимость и построим эмпирическую линию регрессии.

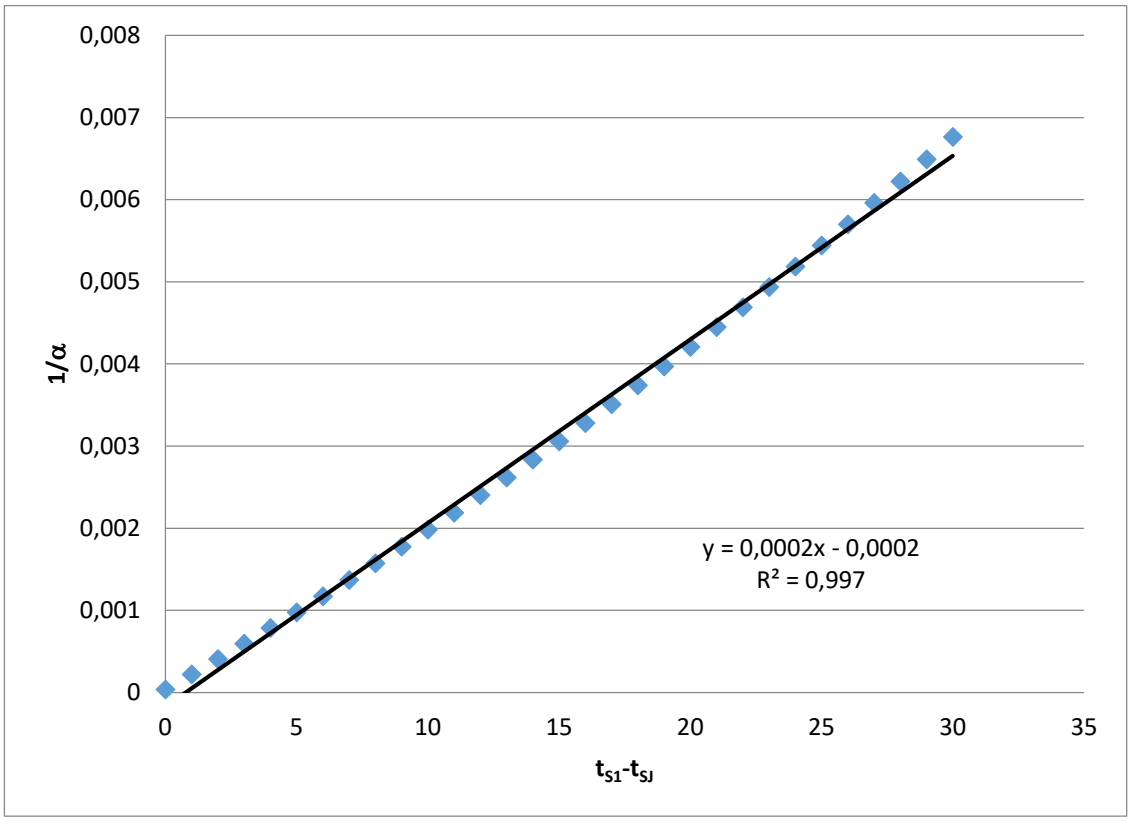


Рисунок 24. Зависимость термического сопротивления пленки конденсата от разности показаний пирометров в различных точках колбы.

Значение коэффициента детерминации R^2=0,997 – это соответствует высокой степени соответствия полученной регрессионной зависимости экспериментальным данным. Таким образом мы получили зависимость

$$\propto = \frac{1}{0{,}0002(t_{S1} - t_{SJ})} \tag{20}$$

Примечание. Значение свободного члена уравнения регрессии мы отбросили, так как он незначителен по абсолютной величине и не имеет физического смысла.

После уточнения коэффициента уравнения (20) получим

$$\propto = \frac{1}{0{,}000224(t_{S1} - t_{SJ})} = \frac{4462}{(t_{S1} - t_{SJ})} \qquad (21)$$

3.5. Экспериментальная проверка пирометрического метода расчёта температур паров нефтепродукта в колбе.

Рассчитаем значения коэффициентов теплопередачи в точках S2 и S3.

$$\begin{cases} K_{S1} = \dfrac{1}{(\delta/\lambda)_c} \\ K_{S2} = \dfrac{1}{1/\alpha_{S2} + (\delta/\lambda)_c} \\ K_{S3} = \dfrac{1}{1/\alpha_{S3} + (\delta/\lambda)_c} \end{cases} \qquad (22)$$

В точке S1 коэффициент теплопередачи равен (так как $1/\alpha_{S1} << (\delta/\lambda)_c$). Численные значения коэффициентов теплопередачи в точках S1, S2 и S3 составляют:

$K_{S1} = 102$ Вт/(м^2·К),

$K_{S2} = 128$ Вт/(м^2·К),

$K_{S3} = 330$ Вт/(м^2·К).

Подставив значения коэффициентов теплопередачи, предварительно преобразовав формулу (6) можно вычислить вероятную температуру испытуемого продукта в конкретных точках колбы.

$$tv_S = \frac{q}{K_S} + t_S \qquad (23)$$

На основании изложенной выше методики, с помощью программного пакета MathCAD проведём математическое моделирование процесса, происходящего в колбе. На рисунке 25 представлена зависимость теплового потока q_t, проходящего через стенку колбы в контрольной точке по температурным показаниям пирометра и его составляющих.

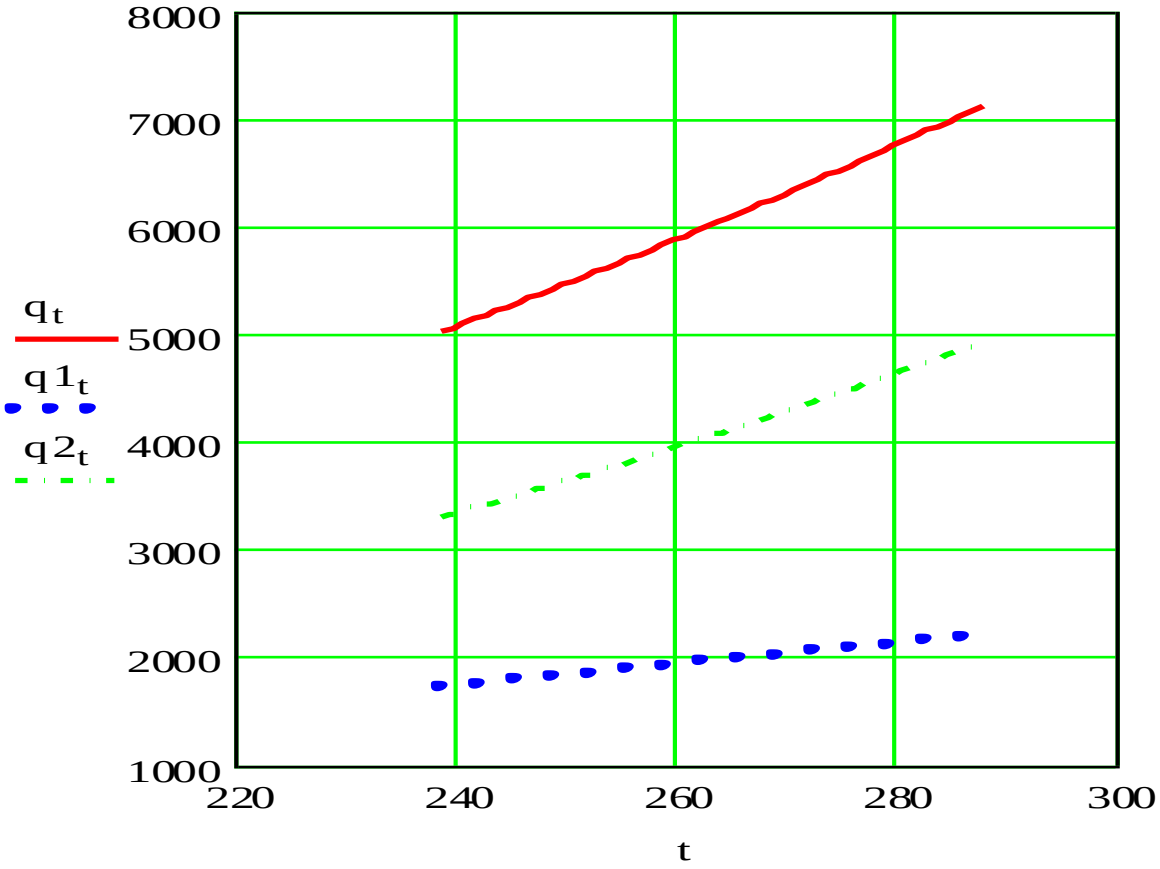


Рисунок 25. Зависимость теплового потока q_t, проходящего через стенку колбы в контрольной точке по температурным показаниям пирометра (красная линия) и его составляющих: $q1_t$ - конвективная (точечная синяя линия) и $q2_t$ - радиантная (зелёная пунктирная линия).

График позволяет численно оценить значения тепловых потоков через стенку колбы в контрольной точке. Как видно из рисунка, составляющая потерь тепла выше излучением чем конвекцией.

На основе формулы 21 построим зависимости температур продукта в колбе в различных точках от показаний пирометра (Рисунок 26). По оси абсцисс графика значения пирометра, по оси ординат значения температур продукта в колбе. Прямые, приведенные на этом графике, отображают зависимости этих температур в соответствующих контрольных точках (S1, S2 и S3).

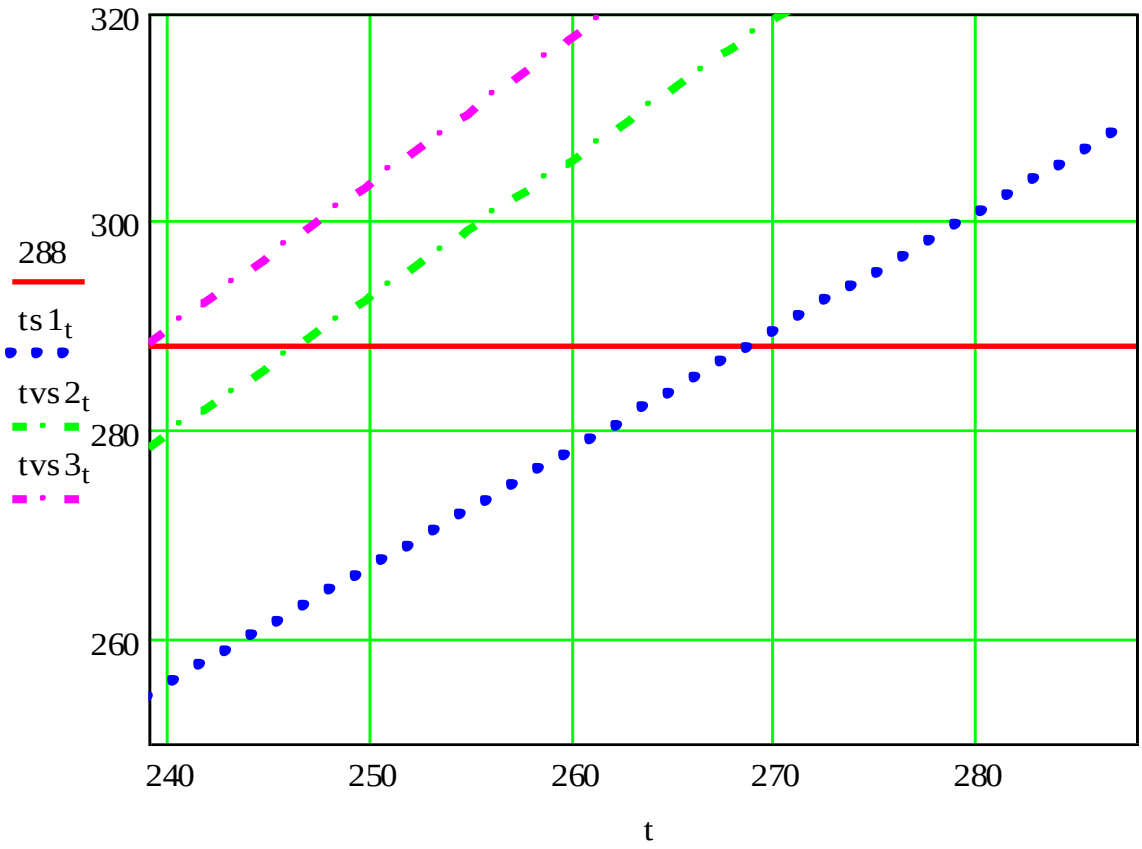


Рисунок 26. Зависимости вероятных температур нефтяных фракций от показаний пирометра в контрольных точках колбы.

Из графика видно, что пунктирные прямые пересекают красную контрольную линию, соответствующую температуре паров в колбе (288 °С) в точках по оси абсцисс близких к своим экспериментальным значениям.

Заключение. Так как, полученные расчетные значения температур соответствуют экспериментальным значениям температуры 288 °С, то из

результатов расчёта можно судить о том, что данную математическую модель можно использовать для предсказания температур испытуемого нефтепродукта по значениям пирометра. Таким образом, согласно графика 10, по показаниям пирометра можно определить вероятную температуру паров в колбе (распределение температур). На основании данной методики можно скорректировать программу управления нагревом проб испытуемого вещества в автоматических анализаторах фракционного состава светлых нефтепродуктов.

РАЗДЕЛ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ И РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Актуальность работы заключается в том, что в последнее время в мире увеличивается производство биотоплива и биотовпливных добавок в существующие виды топлива, в частности растительного масла в дизельное топливо. Как правило, это сопряжено с возникновением ряда трудностей при анализе качества топливных смесей, так как они образуют азеотропную смесь. Изучены особенности перегонки азеотропных смесей дизельного топлива с растительным маслом. Для определения зависимостей температур кипения от концентрации были взяты смеси дизельного топлива и растительного масла различной концентрации и произведена их фракционная перегонка на приборах стандартной дистилляции AD86 5G и микродистилляции PMD-100. Проведены иисследования эффективности применения и свойств биодизельных топливных композиций. Представлен фракционный состав этих топлив. Приведены основные характеристики и мировой опыт использования отходов растительных масел.

Истощение нефтяных месторождений и продолжающийся рост цен на нефть и нефтепродукты делают неизбежным все более широкое использование в дизельных двигателях биотоплив на основе растительных масел. Перевод дизелей на биотоплива позволит не только обеспечить замещение топлив нефтяного происхождения топливами, производимыми из возобновляемых сырьевых ресурсов, но и заметно снизить токсичность отработавших газов и улучшить экологическую ситуацию в городах и сельской местности [35–37].

Идея использовать растительные масла в качестве топлив для дизельных двигателей была выдвинута еще при создании первых таких моторов. Однако с освоением нефтяных запасов в XX веке более выгодным оказалось топливо из нефти. Сейчас биодизельное топливо часто отождествляют с рапсовым

маслом, которое действительно стало основным сырьевым источником "биодизеля" в Европе. Однако биодизельное топливо можно получать и из других масел, например, подсолнечного, пальмового или соевого. Любое биодизельное топливо представляет собой смесь растительных масел. В растительном содержатся жиры - эфиры жирных кислот с глицерином. В Европе основным биодизельным топливом стал метиловый эфир рапсового масла.

Растительные масла и их эфиры, как и спирты, отличаются агрессивностью ко многим материалам, традиционно используемым в двигателях и топливной системе автомобилей. В последние годы большинство европейских производителей выпускают машины, допускающие использование смесей нефтяного топлива с биодизельным в количестве 5-20%. Добавление биодизельного компонента в количестве до 5% обычно считается приемлемым для любых двигателей, неадаптированных к биотопливу. Достаточно активно биодизельное топливо внедряется и в США, где в качестве сырья используют чаще всего соевое масло. Еще один перспективный источник биодизельного топлива - отработанные пищевые масла. Возможно использование для этих же целей животных жиров.

Производство биодизельных топлив на основе растительных масел и животных жиров постоянно расширяется. Так, в 2000 г. выпуск биодизельного топлива в мире составил около 9,2 млн т, в 2009 г. его объем достиг 55,9 млн т, а в 2018 г. — около 91,3 млн. т этого топлива. Мировыми лидерами по производству биодизельных топлив являются США, Индонезия, Бразилия, Германия, Франция, Аргентина и Китай. В странах СНГ также имеется опыт использования биосоляры [35-36].

Биодизельные топлива, предназначенные для использования в дизельных двигателях, должны за минимальный период сформировать в камере сгорания топливно-воздушную смесь, обеспечивающую ее легкое воспламенение, плавное и достаточно полное сгорание с минимальным содержанием сажи, токсичных и канцерогенных веществ. Не допускается

образование осадков в топливоподающей системе и нагароотложений на деталях двигателя [36–38].

Для достижения требуемого качества процесса смесеобразования топливо должно обладать заданным фракционным составом, который является одним из важнейших показателей эксплуатационных свойств топлив для двигателей внутреннего сгорания. Фракционный состав характеризует содержание в топливе различных фракций, выкипающих в определенных температурных пределах.

При снятии характеристик фракционного состава для традиционного дизельного топлива обычно выделяют температуру начала перегонки (начала кипения), температуры перегонки 10, 50, 90 % топлива и температуру окончания перегонки (конца кипения), соответствующую перегонке 96 или 98 % топлива. Наличие в топливе большого количества легких фракций приводит к увеличению жесткости сгорания (скорости нарастания давления и максимального давления сгорания) и снижению ресурса работы дизельного двигателя.

Среднюю испаряемость топлива устанавливают по температуре выкипания 50 %, которая обусловливает испаряемость топлива и период задержки воспламенения [38]. Наличие в топливе тяжелых трудноиспаряющихся фракций можно определить по температуре перегонки 90 %. По температуре окончания перегонки, соответствующей перегонке 96 или 98 % топлива, также выявляют присутствие в нем тяжелых (выкипающих при высоких температурах) фракций, чрезмерное содержание которых в топливе приводит к ухудшению испарения и усложнению образования однородной топливно-воздушной смеси, что увеличивают нагарообразование на деталях цилиндропоршневой группы и тем самым снижают экономичность и надежность работы двигателя.

Перечисленные выше факторы указывают на необходимость учитывать фракционный состав при выборе топлива для дизелей. Это также относится и

к биодизельному топливу. Фракционный состав топлив определялся методом перегонки — путем разделения смеси жидкостей на компоненты, основанном на разности температур их кипения. Данный метод заключается в нагревании жидкости до кипения с последующей конденсацией паров в холодильнике. В настоящее время существуют способы и устройства автоматического определения фракционного состава топлив.

Исследования. На рисунке 27 приведены кривые фракционной разгонки нефтяного ДТ, растительного масла и их смесей различной концентрации.

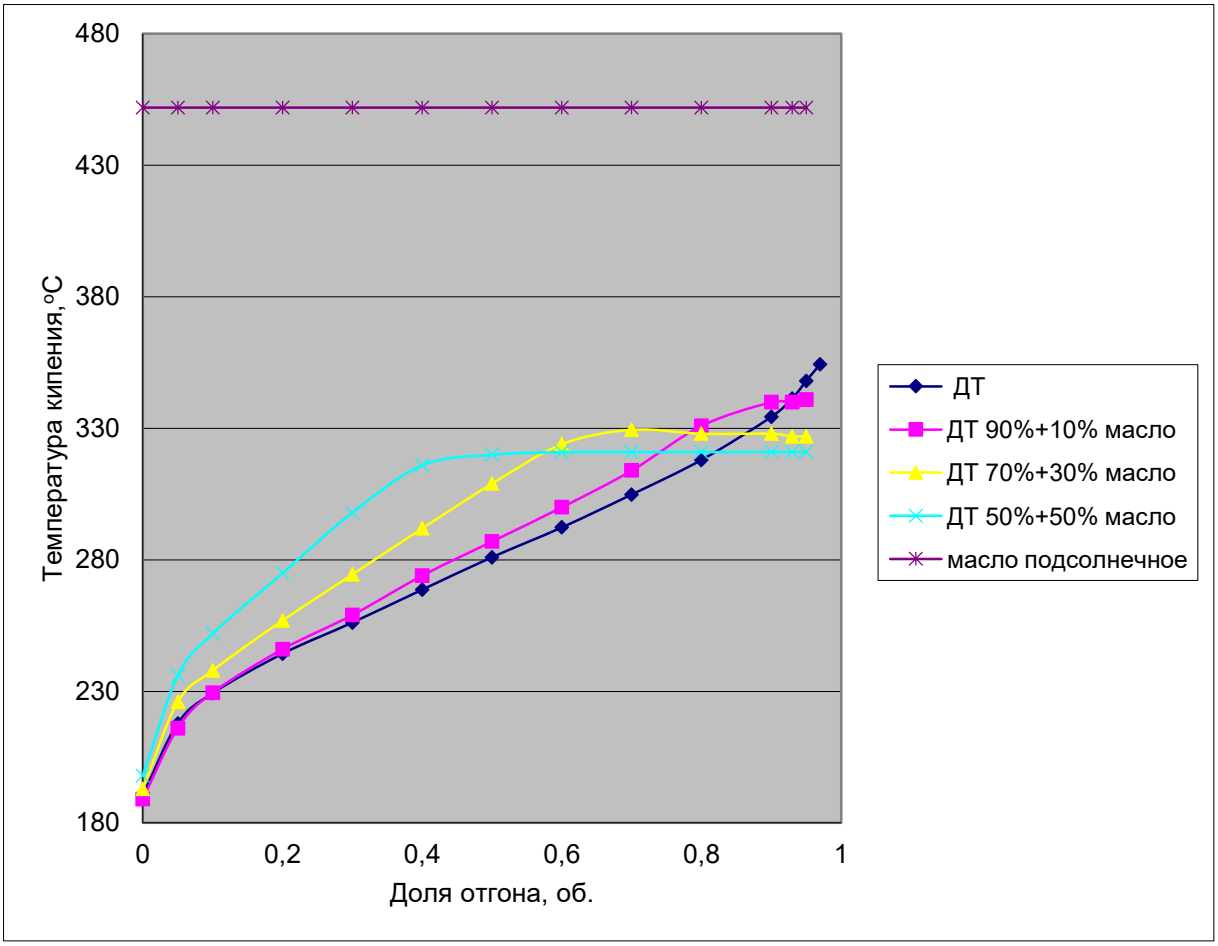


Рисунок 27. Фракционный состав дизельного топлива, подсолнечного масла и их смесей.

Температура кипения ДТ находится в пределах 180 до 350 °С. При повышении температуры выше t = 310..330 °С метиловые эфиры жирных кислот подвергаются термическому разложению. При содержании в дизтопливе растительного масла более 10 % кривые разгонки образуют изотермические участки.

При перегонке биодизельного топлива отмечено термическое разложение его компонентов. Можно предположить, что оно происходит и при работе дизельного двигателя. Образующиеся продукты окисления и полимеризации являются причиной негативных процессов в двигателе — нагаро- и коксоотложения на деталях камеры сгорания. Температура выкипания 50 % фракций для нефтяного ДТ в данном случае составляла 280 °С. Для всех биодизельных топлив эта температура намного выше: находится в интервале 300…330 °С.

Предлагается более детальный анализ влияния концентрации растительного масла на изменение температур контрольных точек кипения дизельного топлива. Нанесем на график (Рисунок 28) зависимости разности температур кипения смесей дизельного топлива с подсолнечным маслом и чистого дизельного топлива разной концентрации подсолнечного масла по интервалу кипения (согласно ГОСТу 2177-99).

Эти точки можно адекватно описать полиномами 3-4 степени. Введём обозначения величин: $\Delta t = t_{\text{ДТ}} - t_{\text{СМ}}$ – разность температур кипения дизельного топлива (чистого) и смеси дизельного топлива с растительным маслом ; $v = V/V_0$ – объёмная доля отгона нефтепродукта (по ГОСТу),

φ - объёмная доля растительного масла в дизельном топливе.

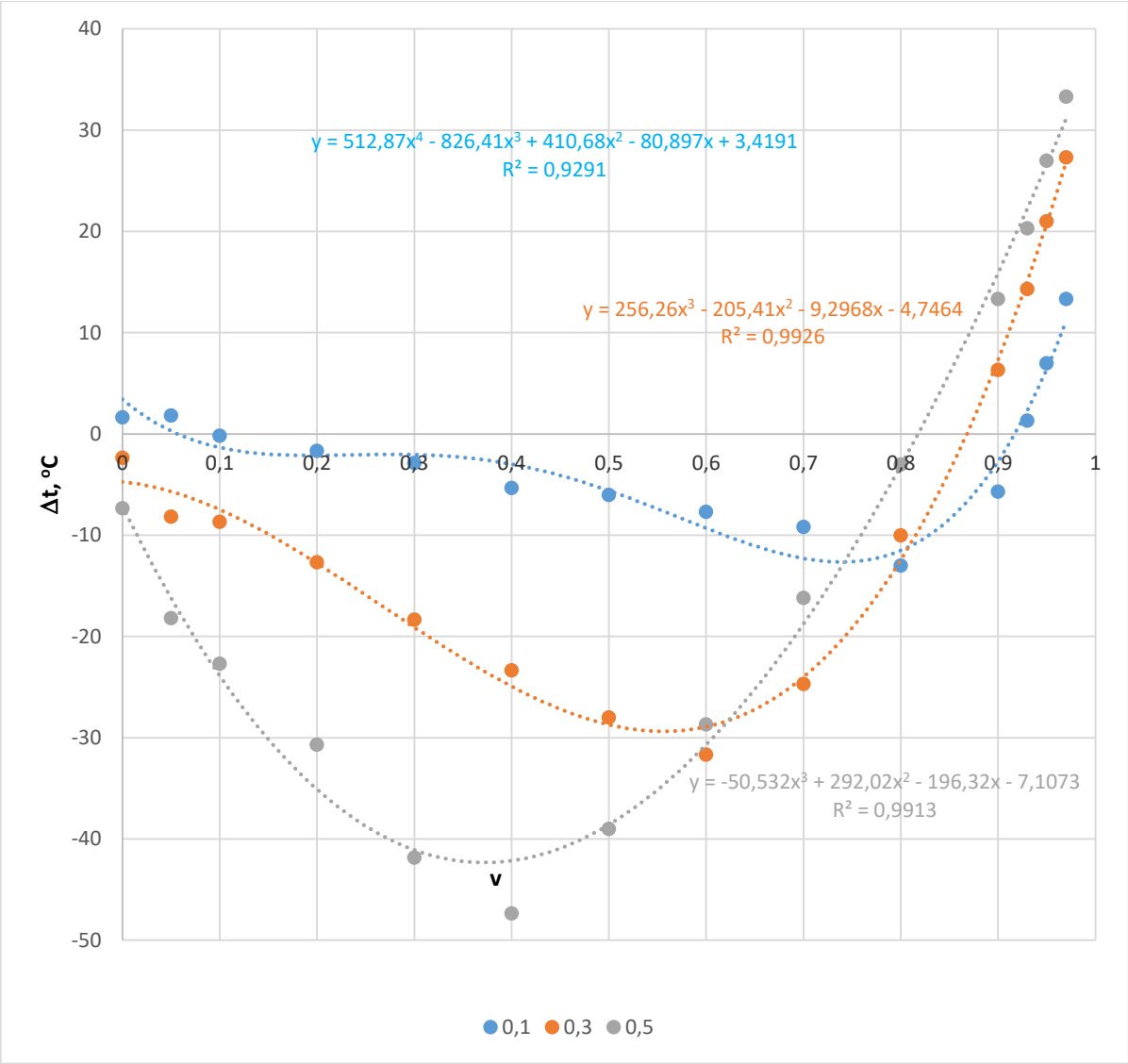


Рисунок 28. График зависимости разности температур кипения в контрольных точках (по ГОСТу) дизельного топлива и смесей дизельного топлива с подсолнечным маслом разной концентрации подсолнечного масла по интервалу кипения.

Рассмотрим зависимость разности температур кипения смесей дизельного топлива с подсолнечным маслом и чистого дизельного топлива от концентрации подсолнечного масла в дизельном топливе (Рисунок 29). Кривые в интервале от начала кипения до 40%-й точки и от 93%-й точки до конца кипения имеют монотонный характер. Кривые в интервале 50% - 90%

имеют точки экстремума. Эти кривые можно представить полиномиальными уравнениями 3-й степени.

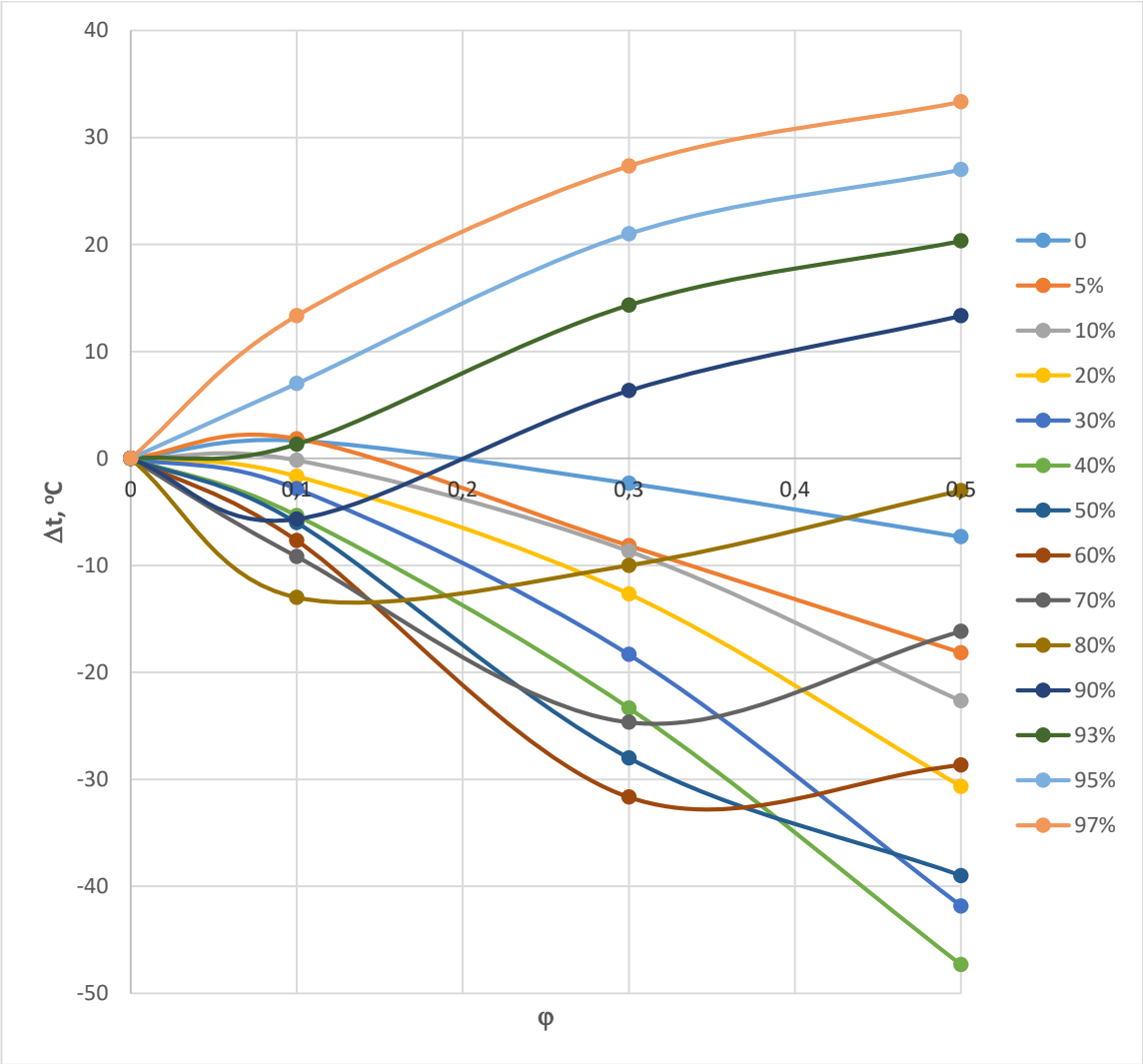


Рисунок 29. График зависимости разности температур кипения дизельного топлива и смесей дизельного топлива с подсолнечным маслом от концентрации подсолнечного масла (цветные линии – контрольные точки кипения по ГОСТу).

Графики на Рисунок 28-29 представляют собой проекции этой поверхности на координатные плоскости. Таким образом можно представить

зависимость разности температур кипения смесей дизельного топлива в виде поверхности 3-го порядка (Рисунок 30).

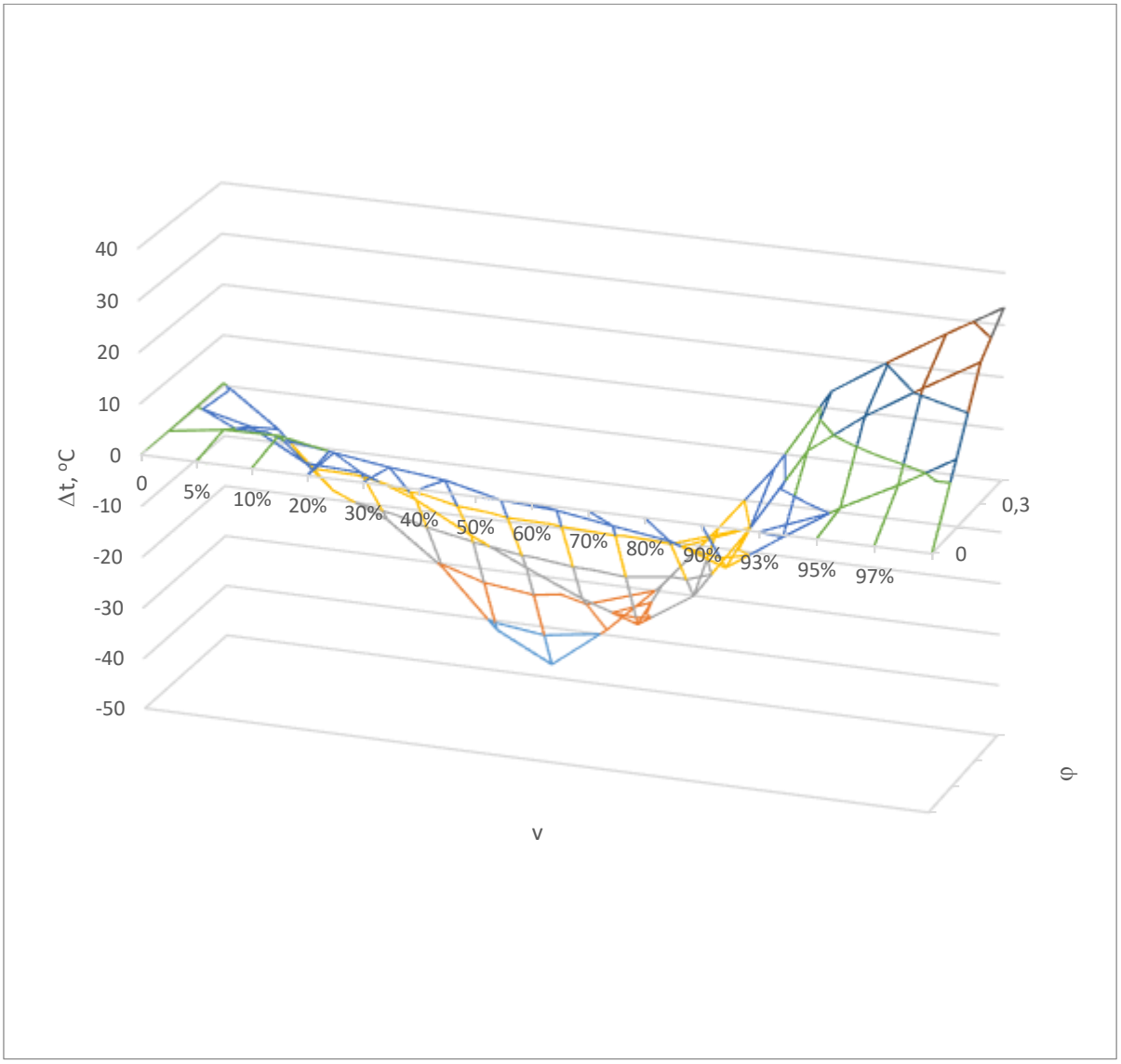


Рисунок 30. Разность температур кипения смесей дизельного топлива в зависимости от контрольной точки кипения и доли подсолнечного масла в дизельном топливе.

Уравнение поверхности 3-го порядка имеет вид

$$\Delta t = A_0 + A_1 \cdot \varphi + A_2 \cdot \varphi^2 + A_3 \cdot \varphi^3 + A_4 \cdot v + A_5 \cdot v^2 + A_6 \cdot v^3 +$$

$$+A_7 \cdot v^4 + A_8 \cdot \varphi \cdot v + A_9 \cdot \varphi \cdot v^2 + A_{10} \cdot \varphi^2 \cdot v + A_{11} \cdot \varphi^2 \cdot v^2$$

Обработав массив экспериментальных данных получили значения коэффициентов в приведенном выше уравнении, со средним квадратичным отклонением 3 °С. Проведём оценку значимости полученных коэффициентов уравнения регрессии. После оценки значимости мы пришли к выводу, что некоторые переменные оказывают незначительное влияние на результаты расчёта, поэтому их количество можно сократить. В результате получим новое уравнение регрессии и произведем уточнённый расчёт коэффициентов, со средним квадратичным отклонением 3 °С. Т.е. значение среднего квадратичного отклонения осталось прежним.

$$\Delta t = 42{,}2 \cdot \varphi - 127 \cdot \varphi^2 + 20{,}1 \cdot v - 128 \cdot v^3 + 112 \cdot v^4 -$$

$$-669 \cdot \varphi \cdot v + 720 \cdot \varphi \cdot v^2 + 668 \cdot \varphi^2 \cdot v - 562 \cdot \varphi^2 \cdot v^2$$

Таким образом, можно считать данный вид уравнения приемлемым для дальнейших расчётов. Данное уравнение позволяет определить изменение температуры кипения дизельного топлива в различных точках по ГОСТу в зависимости от количества добавленного растительного масла. Это актуально, так как каждая контрольная точка дизельного топлива, как отмечалось выше, влияет на его эксплуатационные показатели.

Вывод. Приведенные данные экспериментальных исследований подтверждают возможность использования в дизелях биодизельных топлив. Наибольшее приближение к свойствам нефтяных дизельных топлив обеспечивает применение смесей нефтяного дизельного топлива и эфиров растительных масел. При этом удается получать показатели токсичности отработавших газов, которые заметно лучше аналогичных показателей дизеля, работающего на чистом дизельном топливе. Причем улучшения показателей

токсичности отработавших газов достигают даже при небольшом (5-10 %) содержании биодизельного топлива в смеси. Это позволяет использовать исследованные биодизельные топлива в качестве экологических добавок к нефтяному дизельному топливу. Получено выражение для определения вероятного изменения температуры кипения дизельного топлив при добавлении к нему подсолнечного масла. Это позволяет быстро оценить изменение фракционного состава, не прибегая к эксперименту, тем более, что автоматический анализ азеотропных смесей затруднителен – в изотермической области может произойти бурное вскипание и аварийное отключение анализатора.

РАЗДЕЛ 5. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БИОТОПЛИВ И ДРУГИХ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МОДЕРНИЗАЦИИ ПРИБОРОВ - АНАЛИЗАТОРОВ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА.

5.1. Описание технических возможностей модернизированного прибора PMD-110.

Разработанный в сотрудничестве с Полоцким государственным университетом, прибор PMD 110 от компании ISL-by-PAC является ультрасовременным решением для проведения быстрых и надежных испытаний для определения фракционного состава. Основанный на инновационной методике микродистилляции, прибор PMD 110 определяет характеристики интервала кипения любых коммерчески доступных нефтепродуктов, включая легкие и средние дистилляты (процесс проходит менее чем за 10 минут и использует не более 10 мл образца).

Благодаря компактному, надежному и портативному дизайну, прибор PMD 110 легко устанавливается в любой лаборатории, а также идеально подходит для выездного использования: для рафинирования, контроля процесса рафинирования, смешивания топлива, исследований или мобильного применения (мониторинга фальсификации топлива и диагностики качества).

Прибор PMD 110 можно использовать отдельно или вместе со специально разработанным для ПК программным обеспечением IRIS. Эта современная система сбора, хранения и обработки данных разработана специально для приборов компании PAC собирает и анализирует результаты измерений и сообщает результаты пользователю для принятия обоснованных решений.

Применение:

- Бензин
- Дизельное топливо
- Биодизельное топливо (B100 & смеси)

- Авиационное топливо
- Другие виды коммерческого топлива
- Процесс рафинирования
- Ускоренная дистилляция
- Загрязненное топливо
- Смеси нефтепродуктов

Уникальный метод микро-дистилляции подходит для быстрых испытаний: Полностью автоматизированный процесс и встроенный "умный" нагревательный модуль обеспечивают быстрый "одно кнопочный" запуск процесса. Это превращает PMD 110 в очень гибкий инструмент, позволяющий испытывать "неизвестные" образцы (исследовательская работа), но также и очень удобный в использовании даже для необученного персонала без опыта работы с лабораторным оборудованием (напр. инспекции/таможни).

10 минутный цикл:

- Введите образец
- Нажмите "START"
- Происходит процесс дистилляции
- Получите результаты
- Введите следующий образец
- Получите результаты через 6-8 минут

Быстрая дистилляция, высокая производительность:

- Моментально запускайте испытание, не беспокоясь о колбе и настройке измерительного прибора или настройке питания нагревателя
- Получите результат менее чем за 10 минут
- Проводите до 5 тестов в час, начиная каждый следующий тест сразу, как только закончится предыдущий - никакой чистки или отладки прибора

Умное проведение испытания:

- Не требуется никакого предварительного тестирования или программирования - тип образца распознается автоматически и применяется соответствующий метод обработки данных
- Быстрая проверка результатов при использовании гибкой, произвольной системы критериев и автоматическая "годен/негоден" нотификация
- Повышенная чувствительность к уровням загрязнения идеально подходит для диагностики качества топлива
- Встроенные, ультрасовременные характеристики калибровки и контроля качества обеспечивают полную контролепригодность результатов
- Благодаря запатентованному дизайну отпадает необходимость в дополнительной системе охлаждения, приемнике и измерениях объема; дистиллят конденсируется в бутылку для отходов
- Постоянный самоконтроль и несколько различных функций безопасности

Программное обеспечение IRIS обеспечивает:

- Повышение эффективности работы лаборатории
- Облегчение процесса обмена данными и принятия решений
- Способствует продвижению Стандарта GLP

Дистилляция биотоплив:

Прибор PMD 110 от ISL теперь позволяет пользователям самостоятельно определять характеристики процесса дистилляции для продуктов на основе метиловых эфиров жирных кислот при атмосферном давлении. Прибор PMD-110 от ISL является превосходной альтернативой для проведения дистилляции

биодизельного топлива по сравнению с времязатратными, сложными в обслуживании методами вакуумной дистилляции, поскольку он гораздо более прост в использовании, быстрее получает результаты и менее дорогостоящий в обслуживании. Оператору просто нужно выбрать тип образца "B100" в меню PMD110, налить 5мл. образца в колбу, нажать "START" и получить результат через 5 минут.

Инновационный принцип Микро-Дистилляции, используемый в приборе PMD 110 от компании ISL позволяет добиваться значительных сокращений затрат времени на проведение теста по сравнению с классическим методом ASTM D86. Это достигается путем вычисления кривой дистилляции, используя данные всего лишь одного фазового перехода: выпаривания, таким образом исключая процесс конденсации. Метод, который основан на фундаментальных термодинамических взаимозависимостях, состоит из измерения вариаций температур жидкости и испарений, вместе с мониторингом давления внутри специальной колбы для микро-дистилляции по мере постепенной дистилляции образца при атмосферном давлении. Во время цикла дистилляции, измеряемое давление испарений характеризует расход при гидродинамическом процессе в капиллярах. Немедленно после завершения испытания (считается завершенным, когда давление внутри колбы вернется к изначальному уровню), из собранных данных рассчитываются характеристики и формируется подробный отчет в соответствии с ASTM D86. Это универсальный, надежный и применимый к любым нефтепродуктам метод, который работает даже если характеристики образца заранее неизвестны. Для запуска испытания не требуется никакой предварительной групповой выборки или настройки тепловой мощности. Нет необходимости приводить в соответствие первоначальную температуру образца, т.к. изначальный объем не сравнивается физически с полученным объемом.

Основные параметры PMD-110	
Объем образца	10мл.
Время тестирования	<10 минут для полного завершенного испытания
Диапазон температур	от 0 до +400°C (от +32 до +752°F)
Чувствительность	±0,1°C (±0,1°F)
Работа	
Пользовательский интерфейс	Графический LCD дисплей; буквенно-цифровая клавиатура, устойчивая к воздействию сольвентов, с программируемыми функциональными кнопками
Калибровка	Автоматическая программа калибровки с программируемой частотой калибровок; распечатка отчетов
Система Нагрева	Самопозиционируемый, легкий нагревательный элемент с низким напряжением (125Вт); быстрое охлаждение воздуха в конце теста
Измерение	
Температура	Неинертные, легкие термопары, защищенные прочным металлическим термочехлом, обеспечивающим надежную и отказоустойчивую работу.
Давление	Встроенные измерители давления: дифференциальный манометр (давление в колбе) и барометр
Система нагрева	Процент полученного и испарившегося вычисляется относительно вариаций давления в колбе во время процесса дистилляции.

Документация	Подробный отчет в соответствии с ASTM D86 или по произвольно выбранным точкам дистилляции; вывод данных на внешний принтер через LIMS или на внешний ПК через встроенные RS-232 или RS-485 порты Результаты мгновенно предоставляются в градусах Цельсия или Фаренгейта Автоматическая барометрическая корректировка
хранение данных	В локальной (встроенной) хранятся 45 последних результатов
хранение данных о продуктах	До 40 наименований тестируемых продуктов с соответствующими спецификациями
хранение спецификаций	До 80 пользовательских спецификаций продуктов (напр. типичная температура по сравнению с объемом, или объем по сравнению с температурой)
Физические характеристики	
Условия окружающей среды	Работа: от +10 до +35°C (от +50 до +95°F) Хранение: от -20 до +40°C (от -4 до +104°F)
Требования по электропитанию	100–240 В (сеть переменного тока) (авто переключатель), 50 Гц, 200 Вт Дополнительно доступен адаптер для автомобильного аккумулятора на +12В постоянного тока
Габаритные размеры	250 x 400 x 330 мм (Ш x Г x В) (9.8 x 15.75 x 13 дюймов)
Масса	14 кг

5.2. Современные методы улавливания углеводородов при хранении и транспортировке.

В данной работе главное внимание уделено вопросам, связанным с причинами потерь нефтепродуктов, даны их характеристики и подробно описаны мероприятия по снижению потерь нефтепродуктов и решение данной проблемы. Целью данной работы - рассмотреть и описать методы сокращения потерь нефтепродуктов при транспортировке, хранении и отгрузке. Проведен анализ всех возможных потерь нефтепродукта и анализ способов сокращения этих потерь. Также в работе предоставлен алгоритм расчёта потерь от «больших» и «малых» дыханий резервуара и предложен оптимальный способ рекуперации углеводородов при наливе цистерн. Рассмотрены и описаны методы сокращения потерь нефтепродуктов при транспортировке, хранении и отгрузке, предложен оптимальный способ улавливания и рекуперации углеводородов.

Проблемы, связанные с потерями нефтепродуктов, в разной степени затрагивают все звенья начиная от транспортировки и заканчивая реализацией нефтепродуктов. В настоящее время одно из наиболее эффективных направлений развития экономики – всемирное ресурсосбережение. Особенно остро эта проблема ощущается в области экономии энергетических ресурсов. Сокращение потерь нефтепродуктов – одно из важнейших направлений сбережения ресурсов в условиях, когда запасы нефти ограничены, а её добыча требует всё больших усилий. Естественным, необходимым и само собой разумеющемся в таких ситуациях является стремление бережнее относиться к тому, что уже добыто и переработано в товарный продукт.

Транспортировка нефтепродуктов к потребителю связана со значительными их потерями. Потери от смешения и утечек при трубопроводном транспорте, из резервуаров, от неполного слива железнодорожных и автомобильных цистерн, обводнения, зачистки, а также

вследствие аварий, разливов, разбрызгивания и испарения наносят огромный ущерб экономике страны, приводят к затратам общественного труда и снижению эффективности производства. Многократные перевалки нефтепродуктов и хранение нефти и нефтепродуктов в резервуарах ведут к потерям от испарения. В атмосферу уходят миллионы тонн углеводородов. Испаряются главным образом лёгкие фракции. При этом ухудшается качество нефтепродукта. Из товарного резервуарного парка только одного предприятия по распределению нефтепродукта в атмосферу уходит в среднем около 50 тыс. тонн углеводородов в год. Углеводороды загрязняют атмосферу, пагубно действуют на здоровье обслуживающего персонала и жителей, особенно детей близлежащих жилых массивов [39].

Потери нефтепродуктов обусловливаются как их свойствами, так и условиями перекачки, хранения, приёма, отпуска, техническим состоянием средств транспорта и хранения, а также внимательностью и добросовестностью обслуживающего персонала. Потери нефтепродуктов в окружающую среду приняли глобальный характер и без постоянного соблюдения действенных мер по борьбе с ними они будут возрастать пропорционально росту добычи нефти и потреблению нефтепродуктов.

Анализ источников потерь нефтепродуктов. Значительной проблемой при эксплуатации резервуарных парков считается сохранение качества и количества продукта. Все потери нефти и нефтепродуктов систематизируются на последующие типы: количественные потери, связанные с уменьшение самого продукта; качественно-количественные потери, при которых происходит утрата с совместным ухудшением качества продукта, - потери от испарения; качественные потери, когда ухудшаются свойства продукта, но при этом его количество не изменяется, - потери при недопустимом смешении. Кроме этого, необходимо отметить ещё 2 категории потерь углеводородов, определяющие естественную убыль и безвозвратные потери при авариях [40]. Под естественной убылью понимаются потери, связанные с несовершенством используемых средств и технологий приёма, отпуска, хранения и

транспортировки нефтепродуктов. При этом допускается только уменьшение количества продукта, но сохранение его свойств в допустимых пределах заданных требований.

Естественные потери в основном находятся в зависимости от:

- физико-химических показателей нефтепродуктов (фракционный состав, давление насыщенных паров, плотность и т.п.);
- условий окружающей среды (влажность, атмосферное давление, температура и т.п.);
- качества оборудования при транспортировке нефтепродуктов и на складах (внутри складские перекачки, хранение, приём, выдача, транспортировка различными видами транспорта).

На данном этапе естественные потери регламентируются нормами естественной убыли [41].

Нефтепродукты в связи с физико-химическими качествами, обуславливающих их естественные потери, распределены согласно 8 группам (табл. 1). Календарный год разделяется на 2 этапа: осенне-зимний (с 1.10 по 31.03 включительно) и весенне-летний (с 1.04 по 30.09 включительно) [42].

Потери, связанные с испарением в резервуарах, разделяют на потери от:

- «большого дыхания»;
- насыщения и «обратного выдоха»;
- «малых дыханий» [41].

Потери при «больших дыханиях» возникают вследствие выхода паровоздушной смеси в атмосферу через дыхательный клапан при наполнении резервуара и при поступлении воздуха в резервуар при откачке нефтепродуктов. Потери от «больших дыханий» в основном зависят:

- от температуры и объёма закачиваемого нефтепродукта;
- концентрации паров нефтепродукта в паровоздушной смеси и их плотности;
- от давления, поддерживаемого в газовом пространстве резервуара;
- от количества растворённого газа.

Таблица 6. Потери нефтепродуктов.

Источники потерь	**Потери, %**
В резервуарах (в том числе):	**64,8**
от больших дыханий	54,0
от выдуваний	4,6
от газового сифона	0,9
при зачистке	5,3
в насосных станциях	2,3
с канализационными стоками	7,5
В линейной части (в том числе):	**23,5**
от утечек	22,3
от аварий	1,2
при наливе железнодорожных цистерн	1,84

Потери от насыщения и «обратного выдоха» возникают при выходе через дыхательный клапан паровоздушной смеси, которая достигла критического давления до насыщения в газовом пространстве резервуара. Потери от «обратного выдоха» отсутствуют при высоком коэффициенте оборачиваемости резервуара и при малом времени простаивания резервуара с «мёртвым» остатком.

Потери от «малых дыханий» возникают вследствие суточных изменений температуры и давления в газовом пространстве резервуара, вызываемых воздействием солнечного тепла и условий окружающей среды на стенки и кровлю резервуара. На «малые дыхания» автомобильных и железнодорожных цистерн также оказывают влияние атмосферные условия, связанные с перемещение транспортных средств [43].

Способы сокращения потерь при хранении углеводородов: тепловая защита резервуаров, специальная конструкция емкостей, газовая обвязка, конденсация паров, плавающие крыши и понтоны, микрополые шарики и защитные эмульсии, диски-отражатели, адсорбенты, компрессионные системы, правильная организация технологических процессов.

Способы рекуперации паров нефтепродуктов. Традиционные средства сокращения потерь нефтепродуктов (диски-отражатели, газоуравнительные системы, понтоны, плавающие крыши) во многих случаях либо не применимы, либо малоэффективны. Наиболее полно решить проблему сокращения потерь и выбросов в атмосферу технологии улавливания и рекуперации паров, которые можно свести к следующим группам: адсорбционные, абсорбционные, компрессионные, мембранные, конденсационные и их комбинации. Все они имеют свои преимущества и недостатки.

Адсорбционный способ.

Основан на поглощении газов твёрдыми поглотителями (адсорбентами), например, активированным углём.

Преимущества: высокая степень очистки, способность обрабатывать малонасыщенные пары.

Недостатки: высокая стоимость оборудования, сложность систем автоматики, необходимость регенерации адсорбента, необходимость периодической замены адсорбента с последующей его утилизацией, пожаровзрывоопасность, большие габариты [43].

Абсорбционный способ.

Основан на процессе поглощения газа жидким поглотителем (абсорбентом), чаще всего дизельным топливом, что определяет основные преимущества и недостатки технологии. Абсорбционные процессы проводят в специальных массообменных контактных аппаратах (абсорберах).

Вертикальные абсорбционные аппараты.

Преимущества: высокая степень улавливания.

Недостатки: большая металлоёмкость и габариты, значительное гидравлическое сопротивление, необходимость в абсорбенте (в среднем до 100 литров на 1 м^3 паровоздушной смеси), пожаровзрывоопасность.

Горизонтальные абсорбционные аппараты.

Преимущества: высокая степень улавливания, в технологии нет высоких или низких температур и давлений, небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, не требуются площадки обслуживания, надёжная работа установки в летний и зимний период; простота монтажа и обслуживания установки.

Недостатки: наличие вращающегося вала с дисковыми элементами усложняет конструкцию, вызывает дополнительный расход энергии и увеличивает пожаровзрывоопасность установки, относительная скорость газа выше рекомендованных значений для атмосферных аппаратов, что снижает эффективность абсорбции, требуются дополнительные насосы для периодической подачи и откачки абсорбента (нефтепродукта) из подземной ёмкости в резервуар хранения [46].

Компрессионный способ.

Сжатие паров углеводородов с последующим охлаждением до температуры окружающей среды и конденсации паров. Осуществляют созданием повышенного давления с помощью компрессоров или жидкостных эжекторов. Компрессор предусматривает сжатие смеси до давления 0,7-5 МПа (от 7 до 50 атм.) при этом конденсируется 50-99% углеводородов, содержащихся в смеси.

Преимущества: не требуется абсорбентов и адсорбентов, позволяет осуществлять сбор и транспортирование газа.

Недостатки: высокие энергетические затраты на сжатие, высокая степень конденсации достигается при очень больших давлениях сжатия, опасность смесей, содержащих кислород, требуются дополнительные затраты на заполнение резервуаров инертным газом, требуется специальная аппаратура для согласования поступающего потока ПВС из резервуара и производительности компрессора установки (с целью исключения снижения давления на входе (в резервуарах) ниже атмосферного, что может привести к избыточной откачке ПВС, что вызывает дополнительное испарение нефтепродукта или даже к смятию резервуаров) [45].

Эжекторные установки.

Для сжатия используют энергию высокоскоростного жидкостного потока. В результате процесса эжектирования в струйном аппарате происходит сжатие ПВС и абсорбция паров рабочей жидкостью.

Преимущества: конструктивная простота эжектора, высокий уровень взрыво-пожаробезопасности.

Недостатки: низкая степень улавливания, высокие эксплуатационные энергозатраты, повышенные расходы рабочей жидкости, требуется специальная аппаратура для регулирования производительности потока газа и жидкости с целью исключения снижения давления на входе (в резервуарах) ниже атмосферного, что может привести к избыточной откачке ПВС, что вызывает дополнительное испарение нефтепродукта или к смятию резервуаров) [44].

Мембранные технологии.

Проблема выбора мембран требуемой селективности и проницаемости, ресурса работы, создания повышенных давлений перед мембраной (без возникновения взрывоопасных ситуаций), повышенными энергетическими затратами на осуществление процесса и необходимости введения абсорбционных или компрессионных контуров для утилизации выделенных (газообразных) углеводородов делают применение мембранных технологий весьма проблематичным.

Преимущества: отсутствие реагентов.

Недостатки: неустойчивость работы при наличии аэрозолей и воды, требуется подготовка газа, требуются дорогостоящие мембраны и их периодическая замена [47].

Конденсационные технологии.

Охлаждение ПВС без изменения давления до конденсации углеводородов в жидкую фазу.

Криогенный способ.

Преимущества: могут использоваться как одиночные блоки, в оборудовании нет механических движущихся частей и электрических агрегатов, низкая степень взрывопожароопасности.

Недостатки: происходит вымораживание влаги на теплообменной поверхности и замерзание её в «мёртвых» зонах, необходима поставка жидкого азота, требуется специально подготовленный персонал, стоимость затрат выше стоимости полученного конденсата [46].

Конденсационные установки.

Преимущества: возможность конденсировать газы несовместимые с активированным углём, не требуется наличие абсорбента.

Недостатки: высокая степень взрыво-пожароопасности за счёт подачи ПВС в холодильную машину, проблемы с льдообразованием, за счёт неудачно выбранных конструктивных и технологических решений.

Комбинированные технологии (сочетания конденсационного и абсорбционного способов).

Преимущества: высокая степень улавливания.

Недостатки: высокая стоимость оборудования, высокая стоимость эксплуатации [46].

Конденсато-абсорбционная технология, применяемая ООО «Газспецтехника» для установок ККР (комплексы конденсации и рассеивания) основана на снижении парциального давления паров при снижении температуры паровоздушной смеси и взаимной растворимости углеводородов.

Основные преимущества установок ККР: возможность использования для широкого спектра химических и нефтяных продуктов, безопасность процессов рекуперации, отсутствие загрязнённых вторичных отходов, отсутствие расходов на приобретение и утилизацию адсорбентов или абсорбентов, резервирование технологического оборудования в составе ККР, минимальное гидравлическое сопротивление комплекса, минимальные требования к

контролю и автоматизации технологического процесса, наличие широкой сети гарантийного и пост гарантийного обслуживания холодильного и насосного оборудования в регионах. Установки ККР позволяют уловить до 98% выбросов углеводородов. В зависимости от изменения тепловой нагрузки на установку рекуперации холодопроизводительность холодильной установки автоматически меняется, что позволяет экономить на потребляемой электроэнергии, при этом постоянно поддерживать заданную температуру конденсации [48].

Методика исследований по рекуперации паров.

Существует промышленный способ конденсации паров (Рисунок 31), образовывающихся во время «дыхания», который является эффективным, но экономически невыгодный.

На основании промышленной установки был изготовлен упрощенный вариант лабораторной установки для количественной и качественной оценки потерь бензина при испарении (Рисунок 31-32).

Для изготовления экспериментальной установки нужны следующие составные части: рама, воздушный насос 1, подогреватель воздуха 2, емкость с испаряемым бензином 3, конденсатор паров бензина 4, емкость для сбора конденсата 5. Принцип работы установки: воздушным насосом нагнетается воздух в воздухоподогреватель, откуда подогретый воздух поступает в емкость с бензином, пары бензина из емкости поступают в конденсатор паров для конденсации, после конденсатора получаем конденсат бензина и часть не сконденсировавшихся паров.

Определим компоновку оборудования на раме для сборки компонентов и тем самым сделаем ее более компактной. Основными компонентами, используемыми в нашей установке, являются насос прямого вытеснения, подогреватель воздуха и конденсатор, емкость для сбора конденсата.

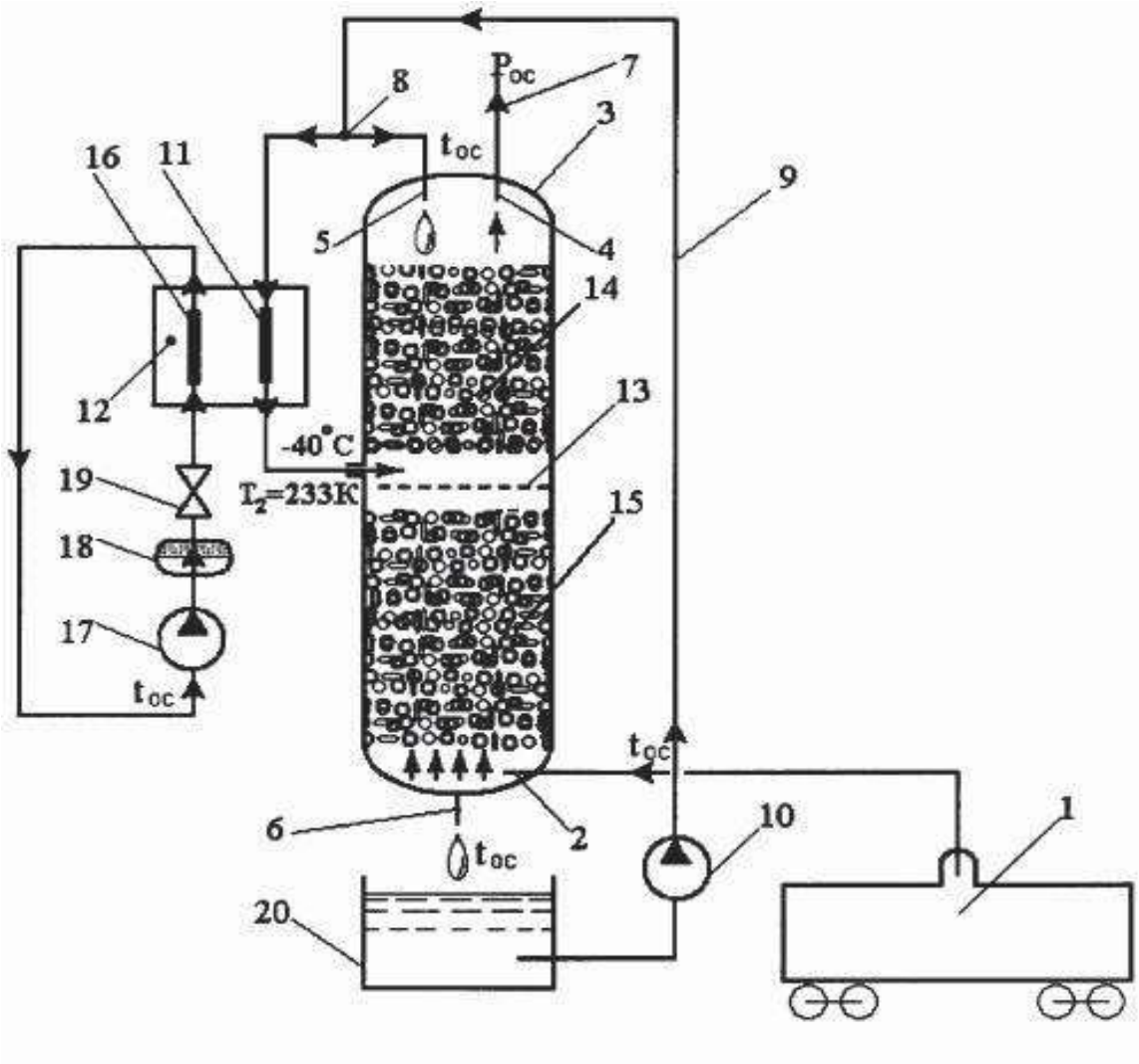


Рисунок 31. Устройство конденсации паров.

1 – источник ПВС (цистерна); 2 – газовый вход; 3 – вертикальный адсорбер; 4 – газовый выход; 5 – жидкостный вход; 6 – жидкостный выход; 7 – выход обратного газового канала; 8 – тройник; 9 – трубопровод; 10 – питающий насос; 11 –прямой канал теплообменника; 12 – рекуперативный теплообменник; 13 – каплеуловитель-смеситель; 14 – верхняя насыпка; 15 – нижняя насыпка; 16 – обратный канал теплообменника; 17 – компрессор; 18 – фильтр-охладитель; 19 – дроссель; 20 – приёмник-накопитель смеси конденсата.

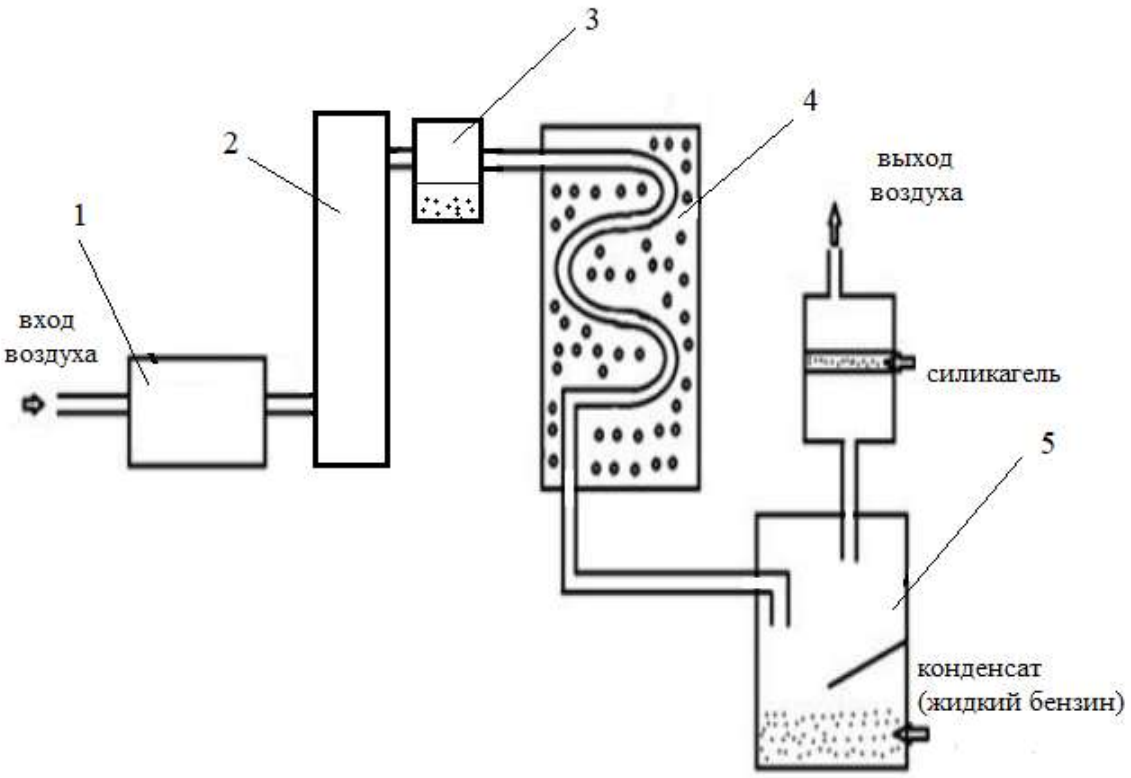


Рисунок 32. Схема экспериментальной установки для конденсации и улавливания паров бензина

Насос прямого вытеснения используется для подачи воздуха в воздухоподогреватель, а затем в емкость где хранится бензин для увеличения количества образующихся паров. Выбран насос: давлением 0,012 МПа, мощность 3,5 Вт и расход 2-3,2 л/мин.

Подогреватель. Из-за ограниченных размеров емкости с бензином, достаточное количество паров бензина не будет образовываться для проведения эксперимента. Таким образом, простой нагреватель из трубы ПВХ и паяльника в качестве нагревательного элемента, используются для подогрева воздуха.

Конденсатор выполнен из пенополистирольного термоконтейнера для удержания холода и змеевика из медной трубки с ребрами для лучшего теплообмена.

В качестве измерительных приборов и реагентов использовали:

а) секундомер (погрешность измерения ± 0,5 с/сут.);

б) мерная колба (погрешность измерения ± 0,9 мл);

в) бензин 1000 мл (при температуре -20°С и -25°С);

В результате эксперимента получили следующее (табл. 7): объем полученного конденсата вырос с понижением температуры, также увеличилось время получаемого конденсата.

Рисунок 33. Фотография экспериментальной установки.

Разработка схемы рекуперации паров углеводородов. На базе существующих схем установок рекуперации паров методом охлаждения была предложена схема, основным отличием которой является многоступенчатое охлаждение паров углеводородов в различных аппаратах, с отведением полученного конденсата, после каждой ступени, и удаление сконденсировавшейся воды (Рисунок 34).

Все три этапа охлаждения происходят в выпарном конденсаторе, состоящем из нескольких секций. В каждой секции расположен змеевик. В ходе процесса

уловленные пары, последовательно проходя все секции, ступенчато охлаждаются, в результате чего происходит конденсация и отвод углеводородной жидкости в сепаратор. Пары двигаются по межтрубному пространству, а хладагент проходит внутри труб.

Охлаждение на первом этапе. Это стандартный одноступенчатый цикл охлаждения. Пары из компрессора конденсируются в конденсаторе с воздушным охлаждением и уже в жидком состоянии попадают в ресивер, из которого через регулирующий клапан попадают в охлаждающий змеевик первой ступени выпарного конденсатора. Хладагент, испаряясь в змеевике, охлаждает смесь уловленных паров до +5 °С, испарившийся в ходе процесса хладагент первой ступени в газообразном состоянии возвращаются в компрессор, а охлажденные пары поступают на вторую стадию охлаждения.

Таблица 7. Объем полученного конденсата.

Номер опыта	**Объем полученного конденсата при -20 °С, мл**	**Время конденсации, мин.**		**Объем полученного конденсата при -25 °С, мл**	**Время конденсации, мин.**
1	174	551		192	568
2	168	510		201	597
3	170	521		198	588
4	171	534		188	550
5	175	554		196	577
Среднее значение:	**172**	**534**		**195**	**575**

На первом этапе охлаждения конденсируется основная масса водяных паров, содержащихся в воздухе и некоторое количество углеводородов. Первый этап

охлаждения «защищает» последующие более холодные этапы охлаждения от появления льда и замерзания.

Охлаждение на втором этапе. Пары из нагнетания компрессора проходят через теплообменник и конденсируются в конденсаторе с воздушным охлаждением. Из конденсатора уже жидкий хладагент поступает вначале в ресивер, из которого он поступает к змеевику повторного нагрева на выходе, где теплая охлаждающая жидкость, применяется для повторного нагрева холодных выходящих паров. На данном этапе жидкость охлаждается. Охлажденная жидкость через регулирующий клапан затем идет к змеевику охлаждения второго этапа. Жидкий хладагент испаряется в охлаждающем змеевике, охлаждая смесь уловленных паров до -25 °С, после чего возвращается в компрессор.

На этом этапе конденсируется основная масса уловленных углеводородов и остатки водяного пара. Уловленная углеводородная жидкость отводиться в сепаратор, а хладагент в газообразном состоянии возвращается в компрессор. Применяется пропановый и пропиленовый хладагенты. Охлаждение от +5 °С до -30 °С, конденсируются фракции от С4 до С6.

Охлаждение на третьем этапе (подобен первому этапу). Пары хладагента из нагнетания компрессора конденсируются в конденсаторе, после чего уже в жидком состоянии через регулирующий клапан идут к змеевику третьего этапа охлаждения. Жидкий хладагент испаряется в охлаждающем змеевике, охлаждая смесь уловленного пара до -75 °С, и затем уже в газообразном состоянии возвращается в компрессор.

На этом этапе происходит конденсация остатков углеводородов, оставшихся не удаленными на втором этапе охлаждения. Сконденсированная углеводородная жидкость поступает в сепаратор. На данном этапе уловленные пары охлаждаются от -30 °С до -75 °С. Может дойти до -85 °С. Для обеспечения данного режима охлаждения применяется другой хладагент – этилен.

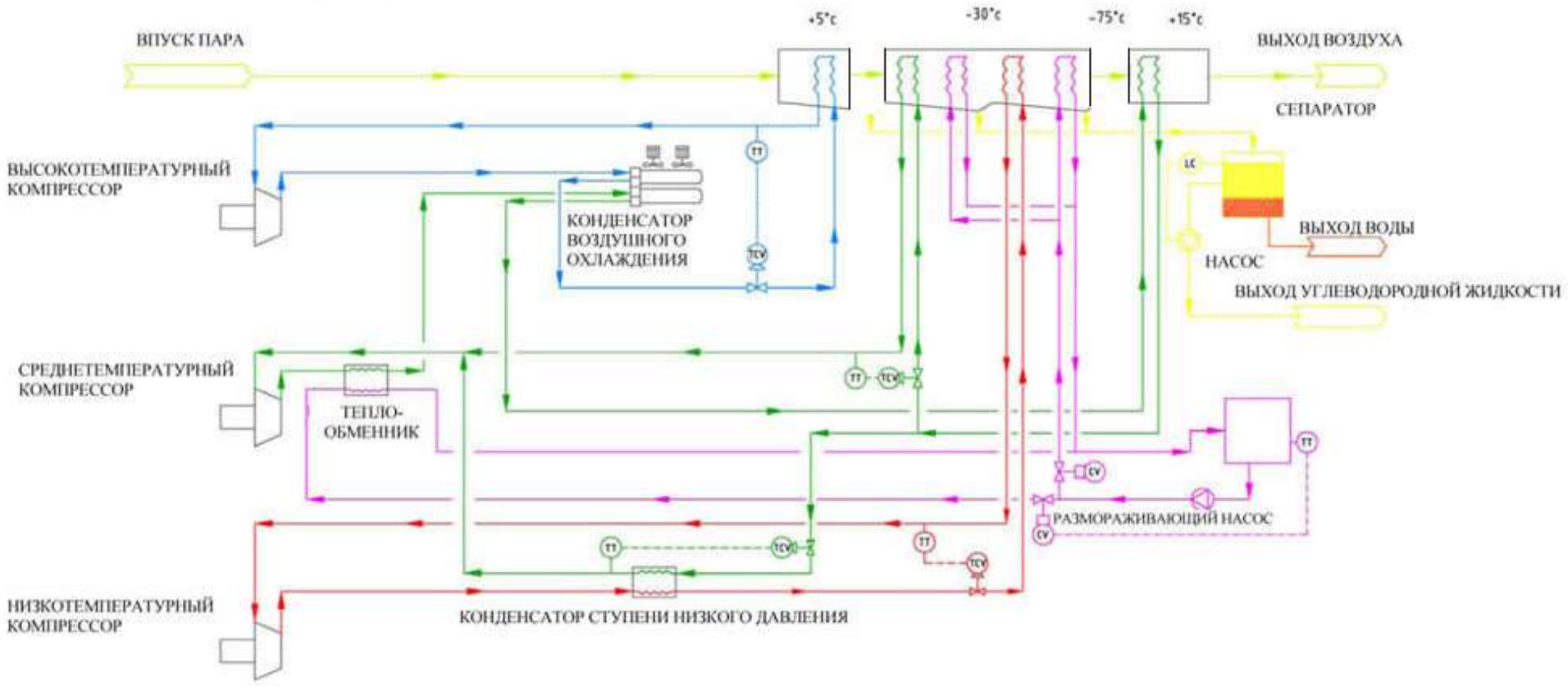


Рисунок 34. Схема процесса рекуперации паров методом охлаждения

Система размораживания. Воздух несет небольшое количество водяных паров. Большая часть удаляется на первом этапе в качестве жидкости, которая удаляется через дренаж. Водяные пары, проходящие первый этап, образуют лед на втором и третьем этапе. Лед должен периодически удаляться, обычно один раз каждые 24 часа. Отходящая теплота от второго этапа системы установки охлаждения используется для нагрева жидкости для размораживания.

Время размораживания может быть запрограммировано, чтобы соответствовать схеме загрузки. Во время размораживания системы охлаждения находятся в выключенном состоянии, а теплая жидкость перекачивается из резервуара в размораживающие змеевики выпарного конденсатора, нагревая их до около +10 °С, пока весь лед не растает. Размороженная вода стекает в сепаратор (как и на первой ступени охлаждения), затем, отделившись от углеводородов, в дренаж. Жидкость для размораживания - метанол.

Системы улавливания и рекуперации паров, базирующиеся на процессе охлаждения, в сравнении с другими все еще применяющимися устаревшими технологиями, имеют следующие преимущества:

жидкость улавливается непосредственно, и ее можно точно замерить. С непосредственным замером в системе может быть проконтролировано в реальном времени (в режиме онлайн);

низкие эксплуатационные расходы. Техническое обслуживание ограничивается поверкой оборудования по графику, внешним осмотром и заменой маслофильтров 1 раз в год. Установке не требуется текущий ремонт в промежутках менее 25000 часов (в зависимости от нагрузки это от 3 до 10 лет). При нормальной эксплуатации замена масла не требуется на протяжении всего срока службы;

безопасность процесса. В отличие от других технологий, в системах не применяются вентиляторы и воздуходувки для транспортировки паров, так как движение паров в системе происходит естественным образом «самотеком», благодаря этому в канале движения взрывопожароопасных паров нефтепродуктов отсутствуют вращающиеся и подвижные детали, способные выйдя из строя вызвать искру и спровоцировать взрыв или пожар;

минимальные затраты на монтаж и ввод в эксплуатацию.

системы полностью автономны. Нет необходимости в подсоединении к внешнему источнику поглощающей жидкости;

очень низкое энергопотребление – 0,15 кВт на м³ обработанных паров при макс. летних расчетных условиях. Средняя мощность в год будет 0,1 – 0,12 кВт на м³ обработанных паров.

Вывод. В ходе исследования были выявлены способы сокращения потерь нефтепродуктов при «больших и малых дыханиях»: тепловая защита резервуара, специальная конструкция ёмкостей, газовая обвязка, конденсация паров, компрессионные системы, правильная организация технологических процессов, применение рекуперативных установок. Самыми эффективными считаются установки по рекуперации паров, так как с их помощью не только уменьшается количество паров углеводородов, уходящих в атмосферу и большая часть паров возвращается назад за счет конденсации.

Показан централизованный подход к формированию норм естественной убыли нефтепродуктов при хранении и транспортировании и подход к формированию норм технологических потерь нефтепродуктов при производстве и транспортировании. Эффективное выполнение функций системы топливообеспечения может быть достигнуто при ее устойчивости к различным воздействиям. Основной критерий устойчивости системы – уровень потерь продукта, которые происходят в системе на различных этапах её функционирования. Слив либо налив нефтепродуктов должен осуществляться с помощью специально предназначенных для этой цели установок с улавливанием паров углеводородов. Именно это обеспечивают наибольшую пожаробезопасность и наименьший ущерб окружающей среде.

5.3. Свойства и групповой состав остатка процесса гидрокрекинга вакуумного газойля

С целью углубленного изучения состава и свойств остатка гидрокрекинга и входящих в его состав фракций, в ходе выполнения настоящей работы были отобраны два образца остатка гидрокрекинга с установки «Фракционирование». Далее было проведено фракционирование образцов остатка гидрокрекинга по методу ASTM D 1160, определен фракционный состав и свойства полученных образцов. Результаты исследований приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Свойства образцов остатка гидрокрекинга

Показатель	**Образец**	
	№1	**№2**
Плотность при 15°С, кг/м^3	842,7	840,1
Плотность при 20°С, кг/м^3	839,14	836,54
Вязкость кинематическая при 50°С, мм^2/с	15,6	16,71
Вязкость кинематическая при 100°С, мм^2/с	4,644	4,864
Фракционный состав по ASTM D 1160, °С		
нк	358	362
10 %об.	395	409
50 %об.	430	440
90 %об.	486	491
кк	528	523
Содержание серы, мг/кг	5,1	4,97
Температура вспышки в открытом тигле, °С	224	–
Температура застывания, °С	34	–
Показатель преломления n_D^{20}	1,4612	1,4615
Структурно-групповой состав. Содержание углерода, % масс. в алкильных заместителях	75,17	77,48
в нафтеновых кольцах	22,73	19,07
в ароматических кольцах	2,10	3,45

Свойства фракций, выделенных из остатка гидрокрекинга представлены в таблице 8. В результате анализа данных, приведенных в табл. 8, установлены следующие закономерности:

- с утяжелением фракционного состава увеличивается плотность, кинематическая вязкость, температуры вспышки и застывания исследуемых образцов фракций;
- исследуемые образцы имеют низкое содержание серы от 5,2 до 3,7 мг/кг. При этом содержание серы с утяжелением фракционного состава образцов снижается;
- с утяжелением фракционного состава наблюдается рост содержания в исследуемых образцах парафинов и насыщенных углеводородов;
- с утяжелением фракционного состава образцов суммарное содержание в них ароматических углеводородов снижается. При этом изменяется распределение содержащихся во фракциях ароматических соединений по группам. Так, во фр. (нк– 400) °С содержатся, главным образом, моноароматические соединения 1 группы, а во фр. (460 °С – кк) – полиароматические соединения 4 группы;
- с утяжелением фракционного состава увеличивается содержание смол в исследуемых образцах. Так, во фр. (460°С – кк) смол в 3,67 раза больше, чем во фр. (нк – 400)°С.

Анализ данных, полученных при изучении структурно-группового состава исследуемых образцов, показал, что углерод находится во всех фракциях остатка гидрокрекинга преимущественно в алкильных заместителях от 72,58 до 79,18 %масс. В нафтеновых кольцах содержится от 9,25 до 25,56 % масс. углерода, а в ароматических кольцах – от 1,66 до 11,58 %масс. углерода. При этом максимальное содержание углерода в ароматических структурах отмечается во фр. (нк – 400)°С, минимальное – во фр. (400460)°С.

Таблица 9 – Свойства фракций, выделенных из остатка гидрокрекинга

Показатель	Фракции, выделенные из образца остатка гидркрекинга					
	фр. (нк-400) °С		фр. (400-460) °С		фр. (460°С – кк)	
	№1	№2	№1	№2	№1	№2
Плотность при 15°С, кг/м^3	840,9	839,6	842	842,7	844,9	845,3
Плотность при 20°С, кг/м^3	837,34	836,04	838,44	839,14	841,34	841,74
Вязкость кинематическая при 50°С, мм^2/с	10,13	8,43	14,99	14,14	26,73	26,61
Вязкость кинематическая при 100°С, мм^2/с	3,339	2,895	4,511	4,29	6,937	6,92
Фракционный состав по ASTM D 1160, °С						
нк	348	352	370	375	422	424
10 %об.	376	374	425	402	463	462
50 %об.	397	392	431	425	478	479
90 %об.	414	409	443	452	511	513
кк	430	419	452	476	531	533
Групповой состав, % масс.						
– парафины	10,8	–	19,76	–	23,46	–
нафтено-парафиновые углеводороды ($^{n}_{D}{}^{20}$ до 1,4900)	85,91	–	77,11	–	73,96	–
1 группа ароматических углеводородов ($^{n}_{D}{}^{20}$ до 1,5300)	2,28	–	1,54	–	0,83	–
2 группа ароматических углеводородов ($^{n}_{D}{}^{20}$ до 1,5500)	0,18	–	0,21	–	0,24	–
3 группа ароматических углеводородов ($^{n}_{D}{}^{20}$ до 1,5900)	0,17	–	0,19	–	0,23	–
4 группа ароматических углеводородов ($^{n}_{D}{}^{20}$ свыше 1,5900)	0,6	–	1,0	–	1,06	–
Суммарное содержание ароматических соединений, % масс.	3,23	–	2,94	–	2,36	–
Содержание смол, % масс.	0,06	–	0,19	–	0,22	–
Содержание серы, мг/кг	5,2	4,8	4,5	4,2	4,7	3,7
Температура вспышки в открытом тигле, °С	210	–	238	–	272	–
Температура застывания, °С	19	–	30	–	41	–
Показатель преломления n_D^{20}	1,4657	1,4682	1,4600	1,4604	1,4636	1,4631
Структурно-групповой состав. Содержание углерода, % масс. в алкильных заместителях	76,70	79,17	72,58	73,36	77,38	76,74
в нафтеновых кольцах	14,82	9,25	25,56	24,98	19,63	20,96
в ароматических кольцах	8,48	11,58	1,86	1,66	2,99	2,30

Анализ литературных [49] и фактических данных показал, что содержание насыщенных углеводородов в остатке гидрокрекинга увеличивается с ростом глубины превращения сырья – вакуумного газойля (Рисунок 35).

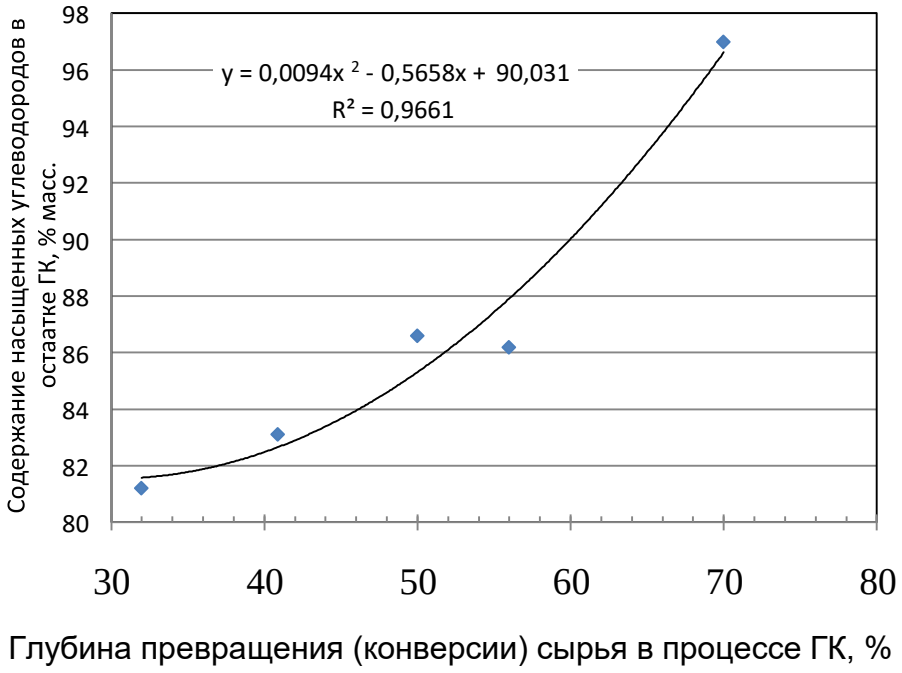


Рисунок 35 – Влияние глубины превращения сырья в процессе гидрокрекинга (ГК) на содержание насыщенных углеводородов в остатке

Таким образом, остаточный продукт процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей представляет собой сложную смесь высококипящих соединений, состоящую, преимущественно, из парафиновых и нафтеновых углеводородов, с низким содержанием серы и фактически полным отсутствием тяжелых металлов. С увеличением температуры кипения фракции, выделенной из остатка гидрокрекинга, содержание в ней насыщенных углеводородов возрастает, а ароматических – снижается. В остатке гидрокрекинга производства ОАО «Нафтан» ароматические углеводороды концентрируются в легких фракциях. При этом полициклические ароматические соединения обнаруживаются в средних фракциях остатка гидрокрекинга, а в тяжелой

фракции, где они обычно концентрируются в вакуумных газойлях, они отсутствуют.

В связи с тем, что в состав остатка гидрокрекинга входят смешанные соединения – алкил-нафтеновые, нафтено-ароматические, алкил-ароматические, алкил-нафтеноароматические, точное определение группового состава невозможно. Поэтому более точный химический состав остатка гидрокрекинга может быть получен в результате изучения его структурно-группового состава. Однако, в связи с тем, что объект исследования имеет достаточно высокую температуру плавления, показатель преломления необходимо определять при повышенных температурах. Как известно, величина показателя преломления веществ зависит от температуры, и для приведения измеренной величины данного показателя к стандартной температуре используется поправочный коэффициент, зависящий от природы исследуемого вещества.

С целью уточнения поправочного коэффициента для остатка гидрокрекинга, при помощи автоматического цифрового электронного рефрактометра Rudolph Research Analitical марки J-257 с разрешением 0,0001 RI, оснащенным электронной системой регулирования температуры с точностью 0,1 °С, была изучена зависимость изменения показателя преломления остатка гидрокрекинга и н-цетана от температуры. Результаты исследований приведены на Рисунок 36.

Измененние показателя преломления н-цетана и остатка гидрокрекинга при изменении температуры на 1 °С представлено на Рисунок 37.

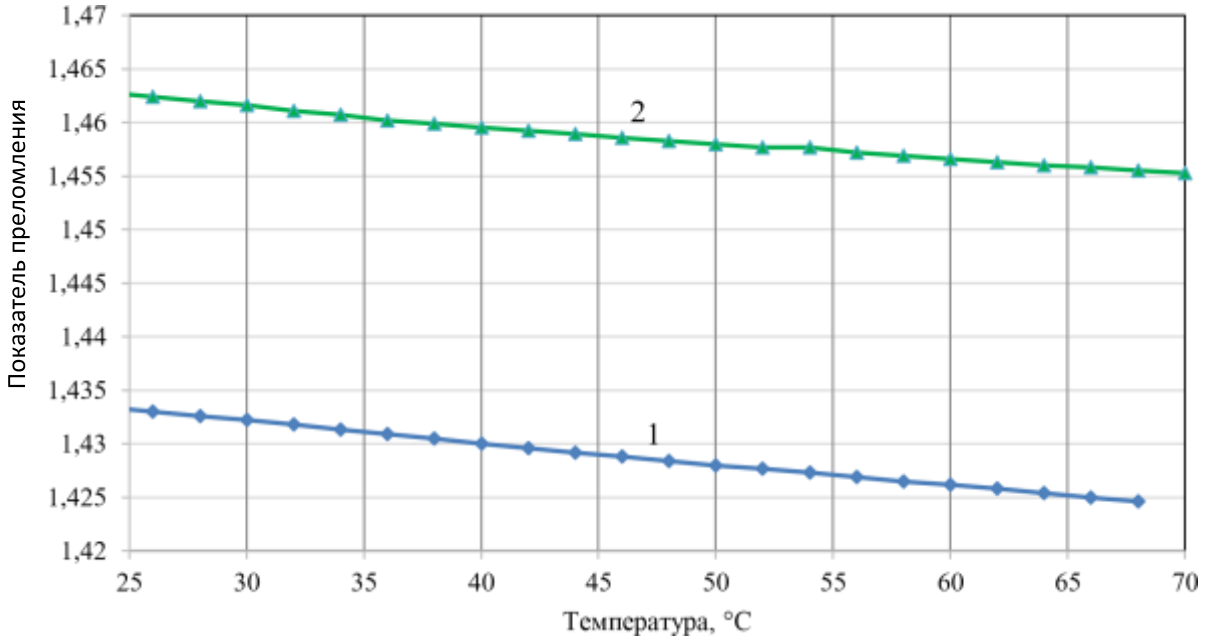


Рисунок 36 – Зависимость показателя преломления н-цетана (1) и остатка процесса гидрокрекинга (2) от температуры

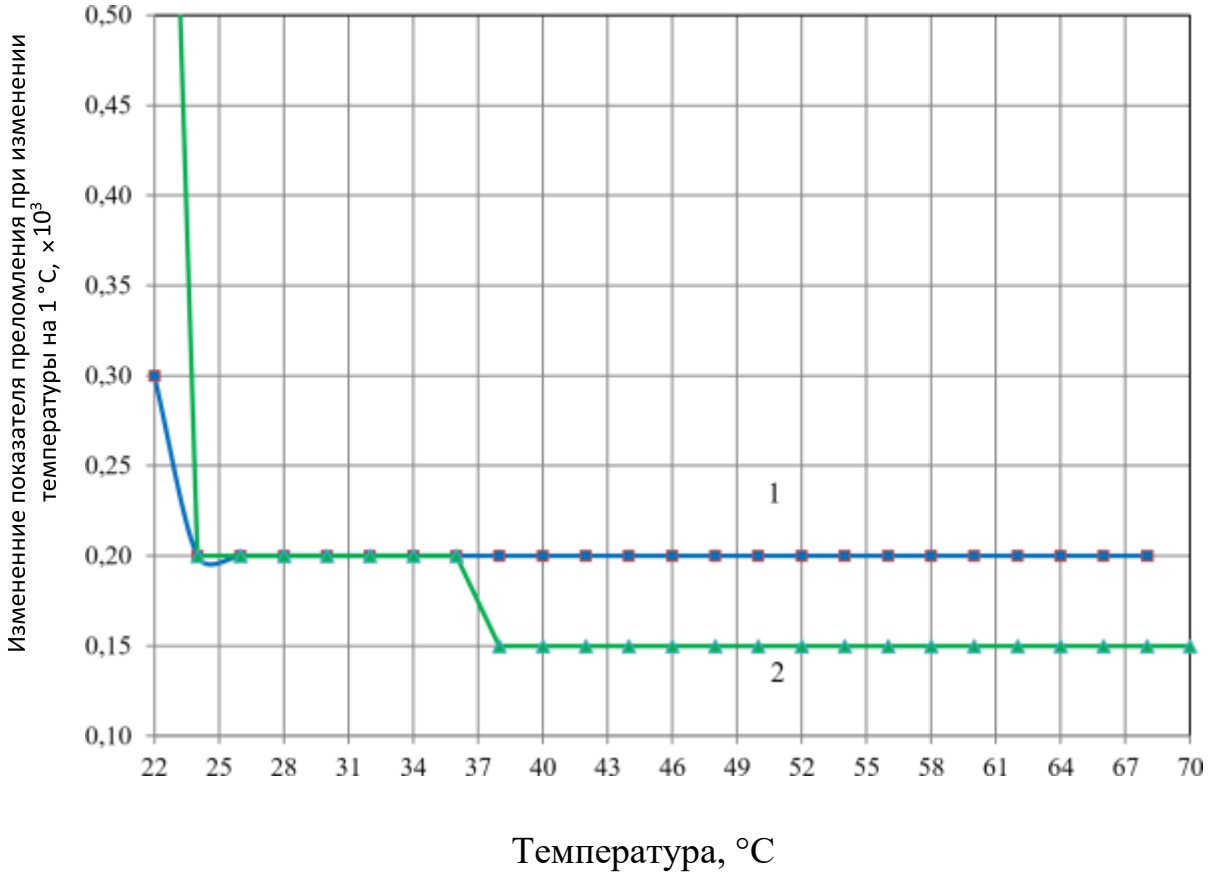


Рисунок 37 – Измененние показателя преломления н-цетана(1) и остатка гидрокрекинга(2) при изменении температуры на 1 °С.

Установлено, что поправочный температурный коэффициент остатка гидрокрекинга при определении его показателя преломления равен 0,00015 на 1°С. Поправочный коэффициент для н-цетана равен 0,0002 на 1°С.

Согласно [50] в точках плавления и кристаллизации веществ наблюдается скачкообразное изменение температурной зависимости показателя преломления. Изломы на рефрактометрических кривых отмечаются также в точках возникновения новых сосуществующих фаз при кристаллизации и расслаивании растворов.

Поэтому определять показатель преломления рекомендуется при температуре не менее чем на 10°С выше температуры застывания исследуемого образца. Температура застывания исследуемого образца остатка гидрокрекинга равна 34°С.

Одним из основных факторов, влияющих на выход и свойства продуктов любого технологического процесса, является качество перерабатываемого сырья. Сравнительный анализ свойств сырья (вакуумного газойля – ВГ) и остаточного продукта процесса гидрокрекинга показал наличие существенных различий в их свойствах, фракционном и химическом(групповом) составе (Рисунок 38, табл. 9).

Тенденции изменения выхода дистиллята при перегонке ВГ и остатка ГК в зависимости от температуры схожи, при этом наблюдается увеличение выхода дистиллятов из остатка ГК по сравнению с ВГ при постоянной температуре, что свидетельствует об отличии химического состава остатка ГК и ВГ.

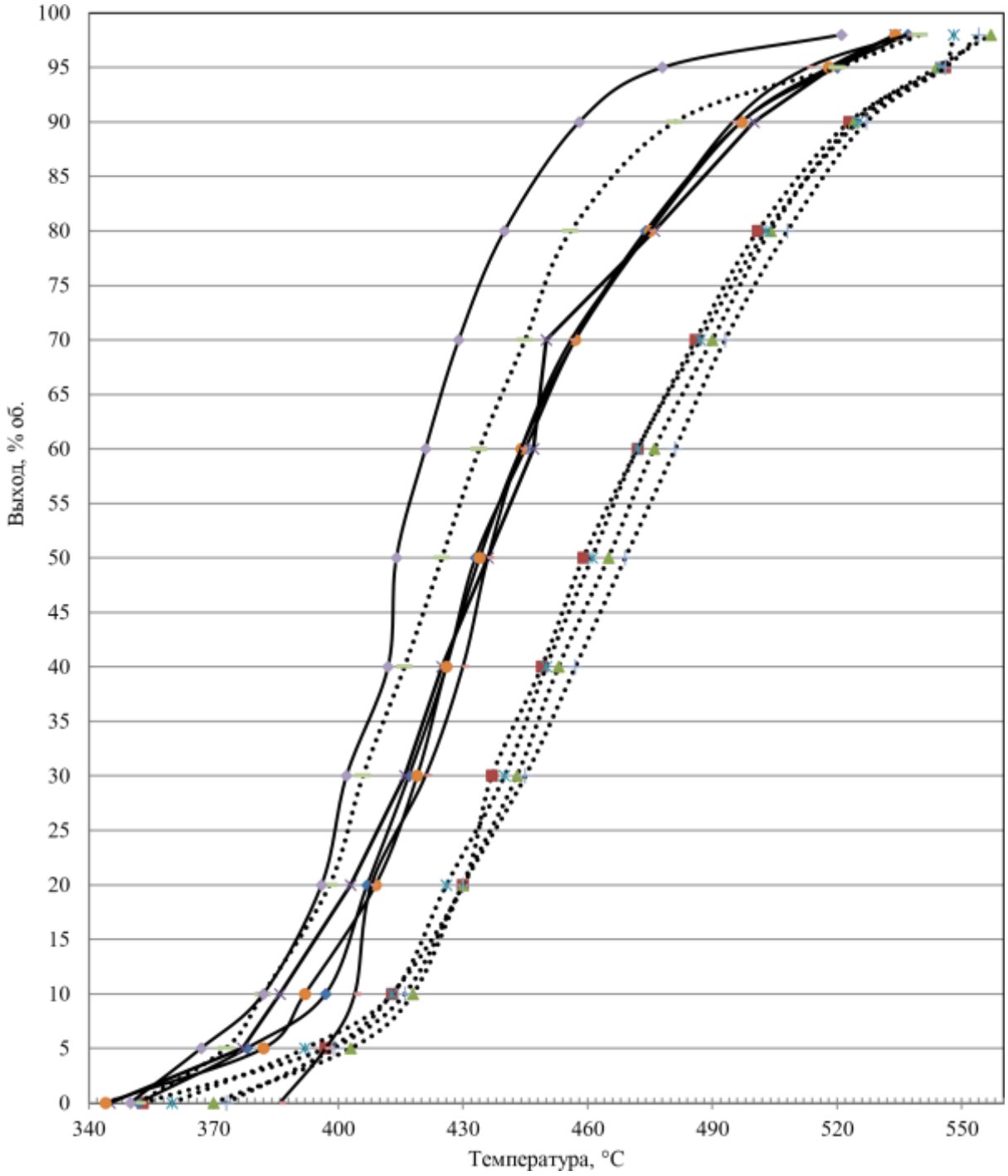


Рисунок 38 – Кривые кипения сырья процесса гидрокрекинга – ВГ (пунктирные линии) и остатка процесса гидрокрекинга (сплошные линии)

Таблица 10 – Свойства образцов сырья (ВГ) и остатка установки гидрокрекинга (ОГК) ОАО «Нафтан»

Показатель	Образец №1		Образец №2		Образец №3		Образец №4		Образец №5	
	ВГ	ОГК	ВГ	ОГК	ВГ	ОГК	ВГ	ОГК	ВГ	ОГК
Плотность при 20°С, кг/м^3	909,3	835,9	920,1	839,6	922,1	842,6	922,1	840,6	923,1	842,6
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм^2/с	46,25	18,41	104,97	24,03	115,1	24,79	110,3	24,37	123,1	25,36
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм^2/с	6,279	4,192	9,992	4,934	10,5	5,026	10,25	4,991	10,82	5,092
Индекс вязкости	76	135	66	133	63	133	64	134	60	132
Цвет, ед.ЦНТ	3	1	4	2	4,5	2	4	2	4,5	2,5
Температура вспышки в открытом тигле, °С	218	204	237	222	234	222	230	218	236	222
Фракционный состав (в % об) °С:										
нк	352	350	353	352	370	345	360	344	373	386
5%	373	367	397	378	403	377	392	382	399	397
10%	382	382	413	397	418	386	413	392	416	404
20%	398	396	430	407	430	403	426	409	430	408
30%	406	402	437	417	443	416	440	419	445	421
40%	416	412	449	426	453	425	450	426	457	430
50%	425	414	459	433	465	436	461	434	469	436
60%	434	421	472	445	476	447	472	444	481	444
70%	445	429	486	457	490	450	487	457	493	456
80%	456	440	501	474	504	476	503	475	508	475
90%	481	458	523	497	524	500	525	497	527	495
95%	520	478	546	520	544	519	545	518	546	513
кк(98%)	54096,3%	52199%	563	537	557	534	548	534	554	537
Содержание твердых парафинов, % масс.	9,7	22,2	9,7	19,2	9,4	19,9	9,3	18,6	н/д	н/д

	ВГ	ОГК	ВГ	ОГК	ВГ	ОГК	ВГ	ОГК	ВГ	ОГК
Содержание нафтенопарафиновых углеводородов (n_D^{20} <1,49), % масс.	40,71	75,86	32,5	77,69	32,29	76,34	31,45	78,37	н/д	н/д
Содержание I группы ароматических соединений (1,49 <n_D^{20} <1,53), % масс.	14,69	1,25	20,85	2,37	20,04	3,1	19,54	2,02	н/д	н/д
Содержание II группы ароматических соединений (1,53< n_D^{20} <1,55), % масс.	3,76	0,2	4,18	0,65	7,93	0,6	7,62	0,92	н/д	н/д
Содержание III группы ароматических соединений (1,55< n_D^{20} <1,59), % масс.	29,44	0,43	20,99	–	17,89	–	20,03	–	н/д	н/д
Содержание соединений IV гр. (n_D^{20} >1,59), % масс.	–	–	8,59	–	9,58	–	8,44	–	н/д	н/д
Содержание смол, % масс.	1,7	0,06	3,21	0,09	2,87	0,06	3,02	0,09	н/д	н/д

Сравнительный анализ плотностей остатка ГК и ВГ показал, что плотность остатка ГК при 20 °С в среднем на 8,6 % ниже, чем плотность ВГ, и находится в пределах от 835,9 до 842,6 кг/м^3. Влияние плотности ВГ на разницу плотностей остатка ГК и ВГ показано на Рисунок 39

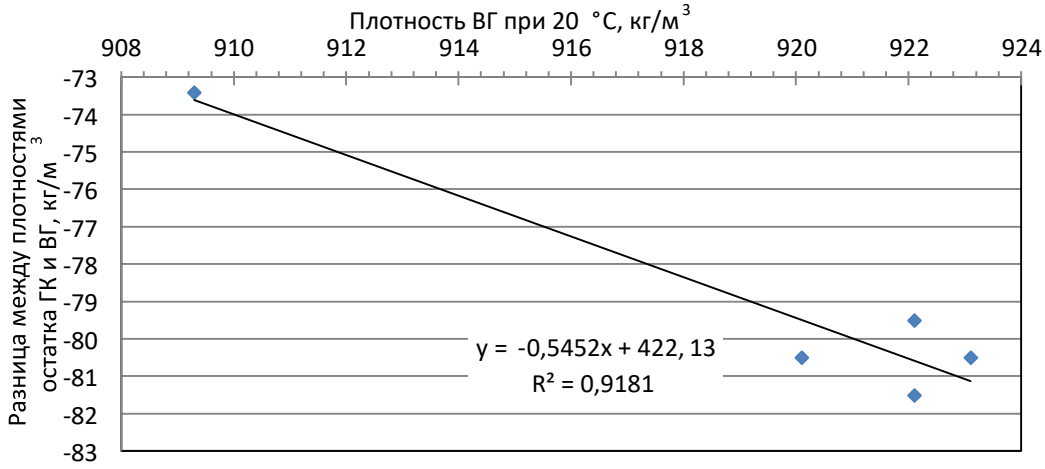
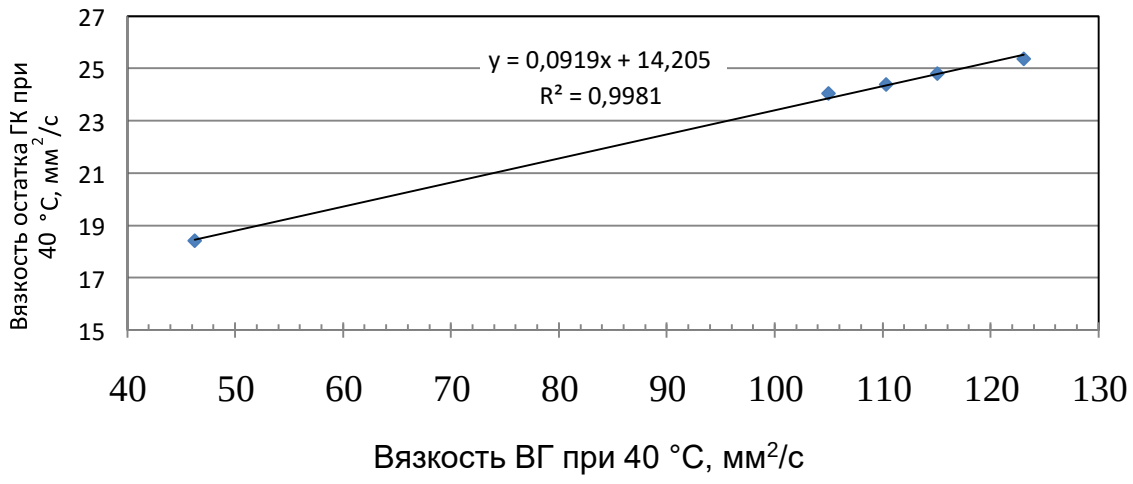
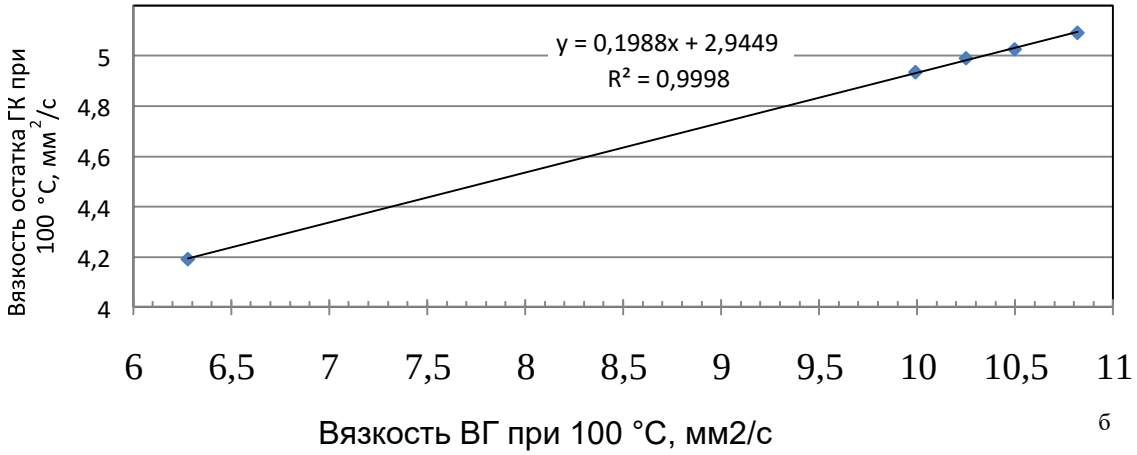


Рисунок 39 – Влияние плотности ВГ на разницу плотностей остатка ГК и ВГ

Рост плотности ВГ приводит к увеличению разности плотностей остатка ГК и ВГ, что свидетельствует о высокой склонности наиболее тяжелых компонентов сырья к химическим превращениям, вероятно, как за счет реакций гидрокрекинга, так и коксообразования.

Графики, иллюстрирующие зависимость вязкости ВГ на вязкость остатка ГК при 40 и 100 °С, представлены на Рисунок 40.





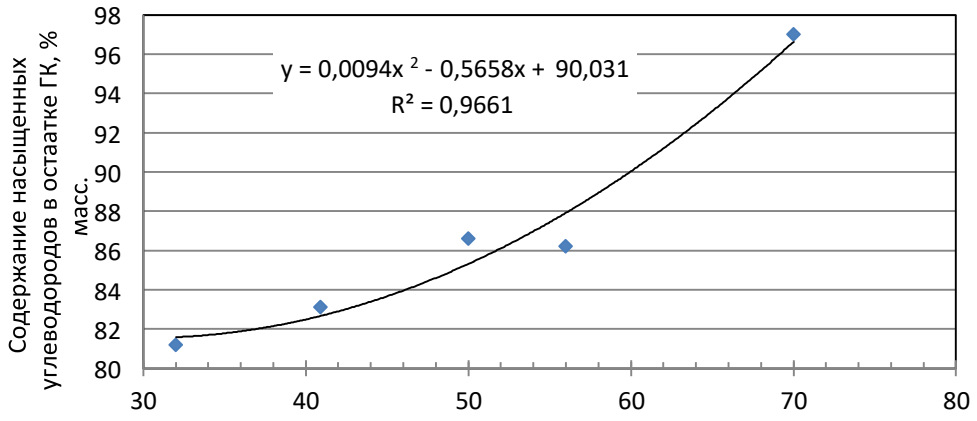
б

Рисунок 40 – Влияние вязкости ВГ при 40 °С (а) и 100 °С (б) на вязкость остатка ГК

Выявлена линейная взаимосвязь между значениями кинематических вязкостей ВГ и остатка ГК. При этом с ростом вязкости ВГ вязкость получаемого остатка ГК увеличивается. Это объясняется меньшей силой межмолекулярных взаимодействий между молекулами, входящими в состав остатка ГК, чем между молекулами ВГ, что также свидетельствует об отличии химического состава ВГ и остатка ГК. Отличительной особенностью ВГ от остатка ГК является большое содержание в последнем насыщенных и низкое содержание ароматических углеводородов (см. табл. 2.3).

Остаток ГК, полученный в ОАО «Нафтан», содержит в среднем на 53% больше насыщенных углеводородов, чем ВГ. Анализ литературных [51] и

фактических данных, полученных с ОАО «Нафтан», показал, что содержание насыщенных углеводородов в остатке ГК увеличивается с ростом глубины превращения или конверсии сырья – ВГ, в процессе ГК (Рисунок 41).



Глубина превращения (конверсии) сырья в процессе ГК, %

Рисунок 41 – Влияние глубины превращения сырья в процессе ГК на содержание насыщенных углеводородов в остатке ГК

При глубине превращения сырья около 70% групповой состав ВГ не оказывает заметного влияния на групповой состав получаемого остатка ГК. Так, при изменении содержания насыщенных углеводородов в ВГ от 40,75 до 50,41 % масс, т.е. почти на 10%, содержание насыщенных углеводородов в остатке ГК изменялось от 96,24 до 98,06 %масс., т.е. менее чем на 2%. Похожая зависимость выявлена и при сравнительном анализе изменения индекса вязкости образцов ВГ и остатка ГК в зависимости от содержания в них насыщенных углеводородов (Рисунок 42).

Так, если у образцов ВГ индекс вязкости изменялся от 64 до 76, т.е. на 12 ед., то у остатка гидрокрекинга изменение этого показателя составило всего 2 ед., при этом величина индекса вязкости возросла до (133-135) ед., т.е., в среднем, в 2 раза.

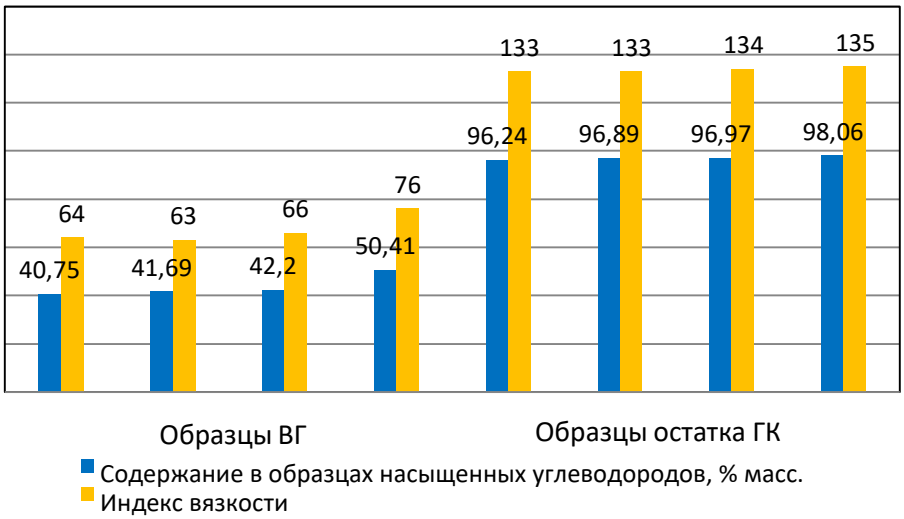


Рисунок 42 – Содержание в образцах ВГ и остатка ГК насыщенных углеводородов и значение индекса вязкости соответствующих образцов

Результаты изучения группового состава фракций, выделенных из остатка ГК, приведенные в табл. 11, свидетельствуют о достаточно сложном распределении насыщенных и ароматических углеводородов в остатке ГК.

Таблица 11 – Содержание углеводородов во фракциях остатка гидрокрекинга

Содержание углеводородов	Значения для фракций, % масс.		
	фр. (340-400) °С	фр. (400-460) ºС	фр. (460-530) ºС
Насыщенных, в т.ч.	91	97,6	от 97,71 до 98,52
н-алканов	5,7	16,4	от 24,5 до 25,2
изоалканов и циклоалканов	85,3	81,2	от 73,21 до 73,32
Ароматических, в т.ч.	7,94	от 2,97 до 3,22	от 1,48 до 2,11
I группы	н/д	от 1,40 до 1,59	от 0,99 до 1,82
II группы	н/д	от 0,68 до 0,92	от 0,29 до 0,49
полициклических	н/д	от 0,7 до 0,9	0

С увеличением температуры кипения фракции содержание в ней насыщенных углеводородов возрастает, а ароматических – снижается, несмотря на то, что, в ВГ наблюдается обратная зависимость. В остатке ГК ароматические

углеводороды концентрируются в легких фракциях. При этом полициклические ароматические соединения обнаруживаются в средних фракциях остатка ГК, а в тяжелой фракции, где они обычно концентрируются в ВГ, они отсутствуют. В составе остатка гидрокрекинга содержатся смешанные соединения – алкил-нафтеновые, нафтено-ароматические, алкилароматические, алкил-нафтено-ароматические. В связи с этим затруднено их определение стандартными методами, а изучение химической структуры соединений, входящих в состав остаточных продуктов процесса гидрокрекинга, требует использования сложных инструментальных методов.

В связи с тем, что ароматические кольца экранированы нафтеновыми кольцами и алкильными заместителями, полное их удаление из остатка гидрокрекинга путем адсорбции или экстракции, а также методом сульфирования серной кислотой невозможно. Снизить содержание ароматических углеводородов в остаточном продукте процесса гидрокрекинга возможно только методом глубокого гидрирования, например, на Ni/Mo катализаторе при объемном соотношении водорода к сырью (800-1000) $Нм^3/м^3$, объемной скорости подачи сырья (0,4-0,6) $ч^{-1}$, температуре (340-360) °С и парциальном давлении водорода (20-30) МПа [52].

Таким образом, наиболее значимым фактором, влияющим на свойства и химический состав остаточного продукта процесса гидрокрекинга, является глубина превращения сырья, т.е. жесткость проведения процесса гидрокрекинга. С увеличением глубины превращения сырья в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля влияние его химического состава на состав остаточного продукта снижается.

Для улучшения качества продуктов процесса гидрокрекинга и изменения соотношения их выходов (топливных фракций и остатка, или масляных фракций различного уровня вязкости) может быть использована частичная рециркуляция остатка гидрокрекинга или его фракций. Указанное направление требует проведения углубленных исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Abaev G.N., Spiridonov A.V., Urvantsev V.V., Andreeva R.A., Kolesnik V. Process for determing the distillation characteristics of liquid petroleum products by express mini-distillation and apparatus permitting implementation of this process. Патент: 0124708.9 (GB) from 21.03.02 HMJ 03556 GB.
2. A19980801 (Республика Беларусь) от 26.08.98; МКИ: G01N7/14. Способ автоматического определения фракционного состава нефтепродуктов, выкипающих до 400 °С и устройство для его осуществления. / Абаев Г.Н., Спиридонов А.В., Урванцев В.В. и др. (Патент № 4979).
3. Г.Н. Абаев, А.В. Спиридонов, Р.А. Андреева, В.В. Урванцев, А.И. Вегера, В.Л. Горбунов. Проектирование приборов для экспресс-анализа фракционного состава светлых нефтепродуктов. // Сб. Вестник ПГУ – 2003.
4. А.В. Спиридонов, В.В. Урванцев, В.Л. Горбунов, Д.М. Юрцевич, А.И. Вегера. Повышение метрологических характеристик приборов для экспресс-анализа фракционного состава светлых нефтепродуктов. // Сб. Вестник ПГУ – 2004.
5. Мановян А.К., Хачатурова Д.А., Лозин В.В. Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей. - М.: Химия, 1984 - 240с.
6. Химия нефти и газа. Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. Л.: Химия, 1989 - 424с.
7. ГОСТ 2177-82 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. - Взамен ГОСТ 2177-66; Введ. 01.01.83 / Сб. Нефтепродукты. методы испытаний. Часть 1. - М.: Изд-во стандартов. - 1987- с.287-311.

8. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. Справочник. Г.Г. Рабинович, П.М. Рябых, П.А. Хохряков и др.: Под ред. Е.Н. Судакова. - М.: Химия, 1979 - 568с.
9. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. - М.: Химия, 1979 -361с.
10. Рудин М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика. - Л.: Химия, 1989 -424с.
11. Справочник нефтепереработчика. Под ред. Ластовкина Г.А., Радченко Е.Д., Рудина М.Г. - Л.: Химия, 1986 - с.
12. Гуревич И.А. Технология переработки нефти и газа. Часть 1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. - М.: Химия, 1972 - 360с.
13. Скобло А.И., Трегубова И.А., Молоканов Ю.К. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия - 1982 - 584 с.
14. Эмирджанов Р.Т., Лемберанский Р.А. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии: Учеб. пособие для вузов. - М.: Химия, 1989.
15. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
16. Справочник химика. / Под ред. Никольского Б.П. – М.-Л.: Химия – т. VI, 1968 -960 с.
17. Креймер М.Л., Илембитова Р.Н., Галискаров Ф.М., Ахмадеева Е.А. Формулы для пересчёта констант фазового равновесия и давления насыщенных паров углеводородов и нефтяных фракций. // Труды БашНИИ НП. - Уфа - 1975 - вып. XIV, С. 170-177.

18. Антонченков В.П. Формула для расчета давления насыщенных паров узких нефтяных фракций. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1993 - N5 - с. 12-15.

19. Гареев Р.Г., Арсланов Ф.А. Вывод уравнения для расчета давления насыщенных паров углеводородных систем.// Химия и технология топлив и масел. - 1995 - N6 - с.13

20. Огородников С.К., Лестева Г.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник.

21. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие. Кн. 1 и 2. М.-Л.: Наука, 1966.

22. Лю Синьчжоу. Разработка высокооктановых топливных композиций. / Автореф. дисс. канд. технич. наук спец. 05.17.07. – Уфа, - 2004 – 24с.

23. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. / ред. Школьников В.М. – М. «Техноинформ», 1999, с. 13-94.

24. ASTM D86. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, 1999, 22с.

25. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. 25с.

26. Абаев Г.Н., Спиридонов А.В., О.Н. Жаркова и др. Компьютерный комплекс на основе моделирования фракционной разгонки нефтепродуктов. // Химическое и нефтегазовое машиностроение, 1999, № 4, с. 16-18.

27. http://www.paclp.com/lab_instruments/optidist/. Автоматический аппарат для определения фракционного состава нефтепродуктов OptiDist™. 15.09.17г.

28. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача: Учебник для вузов – 4-е изд. пер. и доп. – М.: Энергоатомиздат – 1981 –416с.

29. Справочник химика. / Под ред. Никольского Б.П. – М.-Л.: Химия – т. V, 1968 -963 с.
30. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. Справочник. Г.Г. Рабинович, П.М. Рябых, П.А. Хохряков и др.: Под ред. Е.Н. Судакова. - М.: Химия, 1979 - 568с.
31. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. - М.: Химия, 1979 -361с.
32. Мановян А.К., Хачатурова Д.А., Лозин В.В. Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей. - М.: Химия, 1984 - 240с.
33. Туровец, Е.В. Определение фракционного состава биодизельных топлив и их смесей [Электронный ресурс] Е.В. Туровец // Электронный сборник трудов молодых специалистов полоцкого государственного университета. Сер.Промышленность. – Выпуск 20 (90). – С. 348-350. – Электронный оптический диск – 1 диск.
34. Туровец, Е.В. Пирометрические методы контроля кипения в современных автоматических анализаторах фракционного состава светлых нефтепродуктов [Электронный ресурс] Е.В. Туровец// Электронный сборник трудов молодых специалистов полоцкого государственного университета. Выпуск 20 (90). Сер.Промышленность. – Выпуск 20 (90). – С. 351-353. – Электронный оптический диск – 1 диск.
35. Использование биотоплив на основе растительных масел в дизельных двигателях / В.А. Марков, С.Н. Девянин, В.Г. Семенов, А.В. Шахов, В.В. Багров. М.: ISSN 0236-3941. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”. 2012.
36. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях / В.А. Марков, С.Н. Девянин, В.Г. Семенов, А.В. Шахов, В.В. Багров. М.: ООО НИЦ “Инженер”, 2011. 536 с.
37. Электронный документ от 14.06.2020: https://old.computerra.ru /features/315122/ Зачем нужны биотоплива

38. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. / ред. Школьников В.М. – М. «Техноинформ», 1999, с. 13-94.
39. Абузова Ф.Ф., Бронштейн И.С., Новоселов В.Ф. Борьба с потерями нефти и нефтепродуктов при их транспортировке и хранении / Ф.Ф. Абузова, И.С. Бронштейн, В.Ф. Новоселов. – М.: Недра, 1981. – 248 с.
40. Автозаправочные станции: Практическое пособие. – 1-е изд. – М. Учет, 2003. – 464с.
41. Александров А. А., Архаров И. А., Емельянов В. Ю. Деньги на ветер: Обзор действующих систем улавливания паров нефтепродуктов / А.А. Александров, И.А. Архаров, В.Ю. Емельянов // Современная АЗС. – 2005. – № 10. – С. 130–133.
42. Александров А.А., Архаров И.А., Емельянов В.Ю. Система улавливания легких фракций моторных топлив на автозаправочных станциях / А.А. Александров, И.А. Архаров, В.Ю. Емельянов // Холодильная техника. – 2004. – № 8. – С. 30–33.
43. Бесчастнов М.В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение /М.В. Бесчастнов. – М.: Химия, 1991. – 430 с.
44. Кулагин А.В. Прогнозирование и сокращение потерь бензинов от испарения из горизонтальных подземных резервуаров АЗС: автореф. дис. канд. техн. наук: 25.00.19 / А.В. Кулагин; Уфимский гос. нефтяной технический университет. – Уфа, 2003. – 25 с.
45. Кулагин А.В., Коршак А.А. Улавливание паров бензина при его приеме в резервуары автозаправочных станций / А.В. Кулагин, А.А. Коршак // Трубопроводный транспорт нефти и газа: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Уфа: Изд-во УГНТУ. – 2002. – С. 128–132.
46. Ларионов В.И. Оценка и обеспечение безопасности объектов хранения и транспортировки углеводородного сырья / В.И. Ларионов. – СПб. ООО «Недра», 2004. – 190 с.

47. Липский В.К., Спиридёнок Л.М, Бондарчук, А.И. Нормы естественной убыли нефти и нефтепродуктов стальных резервуаров / В.К. Липский, Л.М. Спиридёнок, А.И. Бондарчук // Литьё и металлургия. – 2012. – № 3. – С. 334–336.
48. Ржавский Е.Л. Методы и средства борьбы с потерями нефти и нефтепродуктов при транспорте и хранении / Е.Л. Ржавский. – М.: ВНИИОЭНГ, 1969. – 65 с.
49. Lederer, J., Ohfihka, V., Fulin, P., Sebor, G. and Blazek, J. A study of industrial pyrolysis of the high-boiling products from hydrocracking of petroleum vacuum distillate.// Fuel Processing Technology V.73 №2,1994 – p. 295-299.
50. Справочная книга по добыче нефти. Под ред. Ш.К. Гиматудинова. – М.: «Недра», 1974. – 704 с.
51. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. –Уфа: Издательство «Гилем», 2002. – 672 с.
52. Патент RU 2 549 898, МПК C10G 65/02, C10G 65/12. Способ получения маловязких белых масел.// Заглядова С.В., Шабалина Т.Н., Китова М. В. И др.
53. Патентообладатель: Открытое акционерное общество "Нефтяная компания "Роснефть" (RU). № 2014105866/04, заявл. 18.02.2014. Опубликовано: 10.05.2015. Бюл. № 13.
54. А.А. Ермак, И.В. Бурая, А.В. Спиридонов, Е.В. Сюбарева, И.В. Ковалёва. Способы регулирования температуры помутнения дизельных топлив. / Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, 2018– №11 – с. 112-117.
55. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В. Исследование фракционного состава биодизельных топлив и их смесей. / Материалы докладов Международной научно-технической конференции. – УО «ВГТУ». Витебск, 2018 – С.269-271.

56. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В. Определение фракционного состава на приборе PMD-110. / Нефтехимический комплекс. Научно-технический бюллетень. Приложение к журналу «Вестник Белнефтехима». – 2018 - № 1 – С. 9-10.
57. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В., Рудинская Т.А. Исследование фракционного состава биодизельных топлив и их смесей. / Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, 2020 – №11 – с. 123-127.
58. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В., Голубев Т.В. Современные методы улавливания углеводородов при хранении и транспортировке. / Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, 2021 – №11 – с. 79-86.
59. Голубев Т.В., Сафронова Е.В. «Methods for capturing vapors of petroleum products in tank trucks». / Материалы XI международной конференции молодых ученых «European and national dimension in research», апрель - май 2019 г на базе Полоцкого государственного университета, с. 101 – 103.

ПРИЛОЖЕНИЕ А – СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи

1. Сафронова Е.В., Спиридонов А.В., Митинов А.В. Конструирование и расчет эффективных струйных аппаратов системы жидкость-газ. / Вестник ПГУ. / Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2016. - № 3. - С. 190-194.
2. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В., Урванцев В.В. (Instrumentation Scientific de Laboratory, Франция). Математическая модель для определения вероятной температуры паров пирометрическим методом. / Вестник ПГУ. / Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2017. - № 3. - С. 110-115
3. Сафронова Е.В., Спиридонов А.В. Повышение энергоэффективности градирен Завода «Полимир» ОАО «Нафтан». / Вестник ПГУ. / Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2017. - № 3. - С. 120-125
4. А.А. Ермак, И.В. Бурая, А.В. Спиридонов, Е.В. Сюбарева, И.В. Ковалёва. Способы регулирования температуры помутнения дизельных топлив. / Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, 2018– №11 – с. 112-117.
5. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В. Определение фракционного состава на приборе PMD-110. / Нефтехимический комплекс. Научно-технический бюллетень. Приложение к журналу «Вестник Белнефтехима». – 2018 - № 1 – С. 9-10.
6. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В., Рудинская Т.А. Исследование фракционного состава биодизельных топлив и их смесей. / Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, 2020 – №11 – с. 123-127.
7. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В., Голубев Т.В. Современные методы улавливания углеводородов при хранении и транспортировке. / Вестник

Полоцкого государственного университета. Серия В, 2021 – №11 – с. 79-86.

Материалы международных конференций

8. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В., Урванцев В.В. (Instrumentation Scientific de Laboratory, Франция). Методы анализа фракционного состава бензинов с кислородсодержащими компонентами. / Булатовские чтения: Материалы I Международной научно-практической конференции (31 марта 2017 г.): в 5 т.: сборник статей / Под общ. ред. д-ра техн. наук О.В. Савенок. – Краснодар: Издательский Дом – Юг. Том 4. – С. 205-214.
9. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В., Урванцев В.В. (Instrumentation Scientific de Laboratory, Франция). Современные методы и приборы определения фракционного состава светлых нефтепродуктов. / Булатовские чтения: Материалы I Международной научно-практической конференции (31 марта 2017 г.): в 5 т.: сборник статей / Под общ. ред. д-ра техн. наук О.В. Савенок. – Краснодар: Издательский Дом – Юг. Том 4. – С. 215-224.
10. Спиридонов А.В., Сафронова Е.В. Исследование фракционного состава биодизельных топлив и их смесей. / Материалы докладов Международной научно-технической конференции. – УО «ВГТУ». Витебск, 2018 – С.269-271.

Работы студентов

11. Туровец Е.В., Спиридонов А.В. Определение фракционного состава биодизельных топлив и их смесей. / Эл-й сборник трудов молодых специалистов ПГУ. Сер. Промышленность. – Выпуск 20 (90). – С. 348-350.

12. Туровец Е.В., Спиридонов А.В. Пирометрические методы контроля кипения в современных автоматических анализаторах фракционного состава светлых нефтепродуктов. / Эл-й сборник трудов молодых специалистов ПГУ. Сер. Промышленность. – Выпуск 20 (90). – С. 351-353.
13. Троц В.А., Прашкович Я.В., Спиридонов А.В. Определение фракционного состава дизельных топлив в смеси с подсолнечным маслом. / Эл-й сборник трудов молодых специалистов ПГУ. Сер. Промышленность. – Выпуск 35 (105).– С. 268-271.
14. Троц В.А., Прашкович Я.В., Спиридонов А.В. Определение фракционного состава углеводородов с кислородсодержащими высокооктановыми компонентами на приборе PMD-100. / Эл-й сборник трудов молодых специалистов ПГУ. Сер. Промышленность. – Выпуск 40 (110).– С. 131-134.
15. Голубев Т.В., Сафронова Е.В. «Methods for capturing vapors of petroleum products in tank trucks». / Материалы XI международной конференции молодых ученых «European and national dimension in research», апрель - май 2019 г на базе Полоцкого государственного университета, с. 101 – 103.