

Преобладающие классы углеводородов после гидрогенизации смеси ТНО и ПКС: алканы – 35,42 %; гетероатомные соединения – 34,32%; диены – 21,72%; ароматические углеводороды – 8,54 %.

На продукты гидрогенолиза пришлось 3,08 % компонентов, 96,92 % приходится на продукты гидрогенизации.

Результаты проведенных исследований показывают, что процесс гидрогенизации смеси ТНО и ПКС гораздо выгодней гидрогенизации ТНО и ПКС по отдельности. В продукте гидрогенизации смеси число насыщенных компонентов значительно больше. Установлено, что при гидрогенизации смеси ТНО и ПКС происходит полная деструкция асфальтенов. Таким образом, добавка ПКС в сырье способствует повышению конверсии и получению насыщенных углеводородов.

Литература

1. Ахметов С.А. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: учебник для вузов. - М.: Химия, 2005. – 736 с.

2. Юсевич А.И., Грушова Е.И, Тимошкина М.А., Прокопчук Н.Р. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы//Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2008. – Е 1, № 4. –С. 52-57.

3. Патент № 2384604 РФ. Способ безотходной переработки нефтяных гудронов в смесях со сланцевым маслом / Сыроежко А. М., Фугалья А., Потехин В.М. и др. Опубл. 20.03.2010, Бюл. 8.

4. Гарифзянова Г.Г. Применение пароводяной низкотемпературной плазмы для переработки гудрона // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. - № 6. – С. 106 -108.

УДК622.66/662.237.1

С.В. КИМ¹, З.С. ХАЛИКОВА¹, М.И. БАЙКЕНОВ¹, К.С. ИБИШЕВ²

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ КАТАЛИТИЧЕСКО-КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ СМЕСИ ГУДРОНА С ПКС

¹Карагадинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан;

²Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан.

E-mail: vanquishV8@mail.ru

The possibility of cavitation treatment of a mixture of goudron and primary coal tar (PCT) was investigated in this paper. The process was carried out using modified catalyst FeS₂. By the method of full factorial planning, the influence of the duration of cavitation treatment, amount of catalyst and the amount of added water on the viscosity of mixture of goudron and PCT were investigated. It was compiled the equation of regression, describing the process and optimum conditions of process were determined.

Известно, что гудрон не находит прямого применения и накапливается в огромных количествах в хранилищах и на полигонах, представляя не только экологическую угрозу, но и увеличение экономических затрат. Проблема переработки гудрона является актуальной задачей, требующей незамедлительного решения [1].

Основная проблема переработки гудрона заключается в том, что гудрон это сложная система, состоящая из асфальтенов, масел и нефтяных смол, и процессы переработки связаны с высокими энергетическими затратами. Для решения проблем, связанных с повышением степени конверсии сырья и уменьшения энергозатрат применяют различные методы интенсификации процесса. К данным методам относятся: воздействие ультразвуком, ультрафиолетовым и электромагнитным излучениями, импульсными электрическими разрядами и гидродинамической кавитации [2, 3, 4, 5].

Эксперименты по кавитационной обработке проводили в ультразвуковом диспергаторе МЭФ-92, который позволяет проводить высокоинтенсивную обработку небольших объемов жидкостей в лабораторных условиях. Параметры ультразвукового кавитатора МЭФ-92: частота колебаний - 22 кГц, интенсивность ультразвукового воздействия до 250 Вт/см^2 , мощность - 600 Вт

Пробу обрабатываемой жидкости, объемом 0,05 мл подвергали кавитационному воздействию в течение 7-10 минут. Количество вводимой каталитической добавки составило 1% от объема обрабатываемого вещества.

В качестве катализатора был выбран модифицированный FeS_2 . Модификация FeS_2 заключалась в его предварительной кавитационной обработке.

Для решения важной технологической задачи кавитационной обработки тяжелых нефтяных остатков необходимо установить оптимальные условия процесса, такие как продолжительность кавитационной обработки, количество катализатора и воды. В качестве параметров оптимизации (y) рассматривалась динамическая вязкость в смеси с 14% добавками ПКС к гудрону, так как вязкость является основным физико-химическим параметром свойств нефтяных топлив. В качестве независимых факторов были выбраны: z_1 – продолжительность кавитационной обработки (с); z_2 – количество катализатора (г); z_3 – количество добавляемой воды (мл).

Влияние различных факторов на снижение вязкости при кавитационной обработке смеси гудрона с добавками ПКС было определено методом полного факторного планирования эксперимента [6]. Для вывода линейного уравнения регрессии была использована расширенная матрица планирования полного факторного эксперимента типа 2^3 (количество уровней составило 2, число факторов – 3), где реализуются все возможные комбинации факторов на выбранных для исследования уровнях [7]. Координаты центра плана, интервалы варьирования и уровни исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Условия эксперимента

	z_1	z_2	z_3
Основной уровень, z_j^0	90	0,75	1,5
Интервал варьирования, Δz_j	30	0,25	0,5
+1	60	1	2
-1	120	0.5	1

Далее была составлена расширенная матрица планирования полного факторного, которая приведена в таблице 2.

Таблица 2 - Расширенная матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3

Номер опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	$y_{эксп}, Па\cdot c$
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	2,52
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	2,34
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	2,4
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	2,28
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	2,37
6	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	2,4
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	2,26
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	2,16

Пользуясь планом, представленном в таблице 2, были вычислены коэффициенты полного линейного уравнения регрессии:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (1)$$

Любой коэффициент уравнения регрессии b_j определяется скалярным произведением столбца y на соответствующий столбец x_j , деленным на число опытов в матрице планирования N :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji}y_i \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (4.2) были получены следующие коэффициенты уравнения регрессии: $b_0 = 18,9$; $b_1 = -0,44$; $b_2 = -0,34$; $b_3 = -0,36$; $b_{12} = -0,89$; $b_{13} = -4,6$; $b_{23} = -0,16$; $b_{123} = 0,04$.

Для определения дисперсии воспроизводимости ($S_{воспр}^2$), проверки значимости коэффициентов регрессии и адекватности уравнения в центре плана было поставлено дополнительно три параллельных опыта и получены следующие значения y :

$$y_1^0 = 2,42; y_2^0 = 2,3; y_3^0 = 2,37;$$

$$\bar{y}^0 = \frac{\sum_{u=1}^3 y_u^0}{3} = 2,36 \quad (3)$$

$$s_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^3 (y_u^0 - \bar{y}^0)^2}{2} = 0,0016; \quad (4)$$

$$s_{\text{воспр}} = 0,04$$

Диагональные элементы ковариационной матрицы равны между собой, поэтому все коэффициенты уравнения (1) определяются с одинаковой точностью:

$$s_{b_j} = \frac{s_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}} \quad (5)$$

Согласно формуле (5):

$$s_{b_j} = 0,04 / \sqrt{8} = 0,014 \quad (6)$$

Значимость коэффициентов уравнений регрессии была оценена по критерию Стьюдента по формуле:

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} \quad (7)$$

Согласно формуле (7) $t_0 = 1334,1; t_1 = 31,05; t_2 = 24; t_3 = 25,4; t_{12} = 62,8; t_{13} = 324,7; t_{23} = 11,3; t_{123} = 2,82$.

Табличное значение критерия Стьюдента для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы $f = 2$ $t_p(f) = 4,30$. Следовательно, коэффициент b_{123} незначим и его следует исключить из уравнения регрессии (1), и уравнение примет вид:

$$\hat{y} = 18,9 - 0,44x_1 - 0,34x_2 - 0,36x_3 - 0,89x_1x_2 - 4,6x_1x_3 - 0,16x_2x_3 \quad (8)$$

Адекватность полученного уравнения регрессии (8) эксперименту была проверена по критерию Фишера:

$$F = s_{\text{ост}}^2 / s_{\text{воспр}}^2 \quad (9)$$

$$s_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^8 (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l} = 0,0225 \quad (10)$$

где l – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии, равное 4. Тогда $F = 0,0225/0,0016 = 14,06$. Табличное значение критерия Фишера для $p = 0,05, f_1 = 1, f_2 = 2, F_{1-p}(f_1, f_2) = 18,5$, т.е. $F < F_{1-p}(f_1, f_2)$.

Следовательно, полученное уравнение регрессии (8) адекватно описывает эксперимент. Графическая иллюстрация влияния факторов z_1, z_2, z_3 на снижение вязкости при кавитационной обработке смеси гудрона с ПКС изображено на рисунке 1.

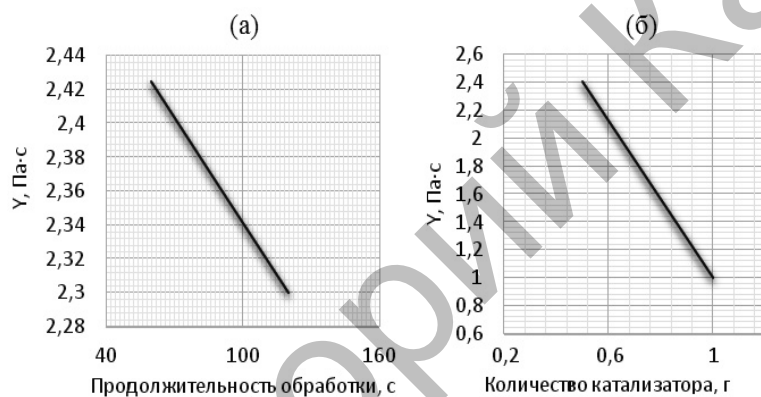


Рисунок 1 – Влияние факторов z_1, z_2, z_3 на снижение вязкости при кавитационной обработке смеси гудрона с ПКС, лист 1

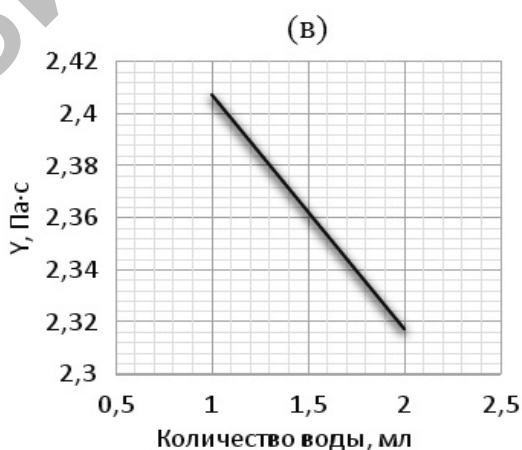


Рисунок 1, лист 2

Из рисунка 1 видно, что по полученным математическим расчетам оптимальные условия для кавитационной обработки смеси гудрона с ПКС

следующие: $\tau = 90 - 120$ с, количество добавляемого катализатора 0,7-1 г и количество добавляемой воды 1,5-2мл.

Возможно, что углеводороды, входящие в состав ПКС обладают водородо-донорными свойствами, о чём свидетельствует индивидуальный состав светлых дистиллятов, представленный в таблице 3. Кроме того нами было установлено, что предварительная кавитационная обработка гудрона с добавками ПКС способствует такому же росту выхода светлых дистиллятов как и в процессе гидрогенизации гудрона с добавками ПКС.

Таблица 3 - Влияние катализатора на индивидуальный углеводородный состав гидрогенизата после кавитационной обработки

№ компонента	Наименование компонента	Без катализатора	В присутствии катализатора
1	Гептан	1,14	0,8
2	Октан	0,46	0,2
3	Нонан	2,08	0,48
4	Декан	3,57	0,56
5	Тридекан	5,51	1,87
6	Тетрадекан	8,41	1,53
7	Пентадекан	6,71	1,93
8	1-гептен	0,83	-
9	1-октен	-	0,33
10	1-метилциклогексан	0,57	0,57
11	1,2-диметилциклогексан	0,12	-
12	1,2,4-триметилциклогексан	1,02	-
13	3,3,5 -триметилциклогексан	1,11	-
14	Толуол	1,36	3,92
15	1,3,5 триметилбензол	0,79	-
16	1,2,3,4 тетраметилбензол	-	1,51
17	2,3-диметилнафталин	2,54	0,57

Таким образом, можно предположить, что ПКС в процессе кавитации в присутствии каталитической добавки (сульфид железа) активирует в ПКС углеводороды, которые имеют водородо-донорные свойства. Предварительная кавитационная обработка, добавка ПКС и каталитической добавки оказывают активное воздействие на дальнейшую термохимическую переработку гудрона - уменьшается вязкость и повышается выход светлых дистиллятов. Реализованный в оптимальных условиях эксперимент показал, что кавитационная обработка смеси положительно влияет на снижение вязкости гидрогенизата и выход светлого дистиллята составил 20,5%. Однако сравнение с экспериментальными данными гидрогенизации смеси гудрона с ПКС в среде кокосового газа в автоклавных условиях показал, что выход светлых дистиллятов увеличивается в 2 раза. Следует отметить снижение

температуры начала кипения для гидрогенизата полученного после предварительной кавитационной обработки с 200°C до 150°C. Использование кавитационно-каталитической обработки гудрона приводит к снижению температуры начала кипения, что может свидетельствовать об увеличении содержания низкокипящих компонентов.

Литература

1. Викарчук А.А., Растегаева И.И., Чернохаева Е.Ю. Технология и оборудование для обработки нефти и переработки твеодыхнефешламов и жидкихнефтеотходов // Вектор науки ТГУ. – 2012. – 3 3 (21).– С. 70-75.
2. Савиных Ю.В. Изучение химических превращений и коллоидно-химических свойств гудрона при механических и физических воздействиях / Сборник научн. трудов V Межд. научно-практ.конф. «Теоретические и прикладные аспекты современной науки». - Россия, Белгород, 2014. -С. 56-58.
3. Патент № 2246525 РФ. Способ органических соединений и установка по переработке нефтехимических отходов / Крестовников М. П., Снегоцкий А.Л. Оpubл. 20.03.2005, Бюл. 5.
4. Патент № 2 452763 РФ. Способ крекинга нефти и нефтепродуктов путем воздействия импульсными электрическими разрядами и устройство для его осуществления / Нагель Ю.А., Григорьев А.Л., Скороходов А.Л. и др. Оpubл. 10.06.2012, Бюл. 16.
5. Патент № 2455341 РФ. Способ кавитационной обработки жидких нефтепродуктов / Скворцов Б.В., Царев Р.А. Оpubл. 10.07.2012, Бюл. 19.
6. Experiment Design and Data Processing. Уч. пособие. – Шанхай: Математический институт АН КНР, 2006. – 240 p.
7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Уч. пособие для вузов. – 2-е издание, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1985. – 327с.

УДК 662.5

О.И. МАНТЕЛЬ*, А. БАЙСЕИТОВА, М.И. БАЙКЕНОВ

КАВИТАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА СРЕДНЕЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

Карагандинский Государственный университет имени Е.А.Букетова,
г. Караганда, Казахстан.
E-mail: Kseniakasko@mail.ru

Modification of FeS₂ cavitation impacts and its activity by the cavitation processing of the model object hexane. Cavitation processing of middle oil fraction (200-300 ° C).The use of activated FeS₂by the cavitation processing.Cavitation treatment in the presence of nanoscale catalysts.The catalytic influence of cavitation treatment in the presence of the studied catalysts.

Известно, что природные материалы, содержащие соединения железа, могут быть использованы как доступные катализаторы переработки нефти.