АГЗК + АТ
«АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо»
МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7 (67) 2012 г. **Издается с января 2002 г.** **Периодичность – ежемесячно**

Журнал включён в Перечень изданий ВАК Минобрнауки РФ

СОДЕРЖАНИЕ

Третьяков В.Ф., Якимова М.С., Третьяков К.В.
Получение водородсодержащего газа паровой конверсией этанола . . . 3

Торховский В.Н., Воробьёв С.И., Иванов С.В., Городский С.Н.
Превращение алканов C_{13}–C_{15} под действием гидродинамической кавитации . . . 8

Азизбейли Г.Р., Алиева Р.В., Мамедова Т.А., Ахмедбекова С.Ф., Азизов А.Г., Третьяков В.Ф.
Синтез N-(ДИ) метилморфолинийметилсульфатных ионных жидкостей и исследование их в качестве экстрагентов масляного дистиллята . . . 16

Сухин Е.И., Пятничко А.И., Крушневич Т.К., Лавренченко Г.К., Копытин А.В.
Разработка технологических комплексов для производства моторных газовых топлив из генераторного газа . . . 22

Кокорин А.В., Проскурина Г.В., Александров Д.В., Лукьянов О.В.
Способы локализации места разрыва линейной части магистрального газопровода и последующего перераспределения газовых потоков . . . 32

Шимченко С.П., Эфрос В.В., Чернин С.Я.
Дизельный двигатель и биогаз, научный подход эффективного взаимодействия . . . 37

"Газпром" открыл первую автомобильную газонаполнительную станцию в Республике Алтай . . . 43

Дмитрий Ожегов
Качество топлива – качество жизни . . . 45

Единая система газоснабжения России . . . 46

Восточная газовая программа. Потенциал Дальнего Востока и Восточной Сибири . . . 47

Заправочные станции СПГ/КПГ для транспортных средств, работающих на природном газе: оптимальная современная альтернатива для заправки горючим транспортных средств . . . 51

Земельные участки под строительство АЗС/АГЗС/КРИОАЗС . . . 54

Виталий Орлов
350 лет общественному транспорту . . . 56

Учредитель –
ООО "Издательство Машиностроение"

Главный редактор,
В.Ф. Третьяков академик РАИН,
д-р хим. наук, профессор

Зам. главного редактора
Н.В. Нефёдова

Председатель редакционного совета,
В.Ф. Корнюшко, д-р техн. наук,
Заслуженный деятель науки и техники РФ

Состав редакционного совета:
А.А. Галушкин (г. Москва)
д.т.н. **С.П. Горбачев**
(ООО "ВНИИГАЗ", г. Москва)
член-кор. АН РТ **Г.С. Дьяконов** (г. Казань, РТ)
д.т.н. **Н.А. Иващенко**
(МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)
д.т.н. **Н.Г. Кириллов**
(ООО "ИИЦ Стирлинг-Технологии", г. Санкт-Петербург)
д.т.н. **Г.К. Лавренченко**
("УА-СИГМА", Украина)
член-корр. **Ю.Н. Литвишков**
(НАН Азербайджана, г. Баку)
академик **И.И. Лиштван**
(НАН Беларуси, г. Минск)
академик РАН **С.В. Мещеряков**
(МИНГ, г. Москва)
д.э.н. **А.В. Николаенко** (МГТУ, г. Москва)
О.Н. Румянцева
(ООО "Издательство Машиностроение")
д.х.н. **Р.М. Талышинский** (ИНХС, г. Москва)
академик НАН РК, **Е.М. Шайхутдинов** (г. Астана, РК)

Редакторы:
М.И. Бирюков
О.Ф. Филоретова

Компьютерная верстка
С.А. Жиркина

Адрес и телефон редакции:
107076, г. Москва, Стромынский переулок, д. 4
Тел. 8 (499) 268-41-77
E-mail: info.agzk-at@mashin.ru
mashpubl@mashin.ru
www.mashin.ru

Подписано в печать 20.09.2012 г.
Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная.
Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 7,86.
Отпечатано в ООО "Белый ветер", 115407, г. Москва, Нагатинская наб. д. 54, пом. 4

Журнал распространяется по подписке, которую можно оформить в любом почтовом отделении (индексы по каталогам): "Роспечать" – инд. **84180**; "Пресса России"– инд. **39543**; "Почта России" – инд. **10044**

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). **Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–48491**

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале "АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо", допускаются со сылкой на источник информации и только с разрешения редакции.

© Издательство "Машиностроение", "АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо", 2012

АГЗК + АТ

«AutoGas Filling Complex + Alternative fuel»

AN INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL MAGAZINE

№ 7 (67) 2012 г. **Published from January, 2002** **Periodicity – monthly**

A magazine is plugged in List of editions of VAK Minobrnauki Russian Federation

CONTENTS

Tretyakov V.F., Yakimova M.S., Tretyakov K.V.

Obtaining hydrogen-containing gas steam conversion reference 3

Torhovsky V.N., Vorobiev S.I., Ivanov S.V., Gorodskiy S.N.

Conversion of alkanes C_{13}–C_{15} under the influence of hydrodynamic cavitation 8

Azizbeyli G.R., Aliyeva R.V., Mamedova T.A., Ahmedbekova S.F., Azizov A.G., Tretyakov V.F.

Synthesis of N-(DI) methylmorpholinemethylsulphate ionic liquids and study them as extraction of oil distillate 16

Sukhin E.I., Pyatnichko A.I., Krushnevich T.K., Lavrenchenko G.K., Kopytin A.V.

Development of technological systems for the production of motor fuels from gas generator gas 22

Kokorin A.V., Proskurina G.V., Alexandrov D.V., Lukyanov O.V.

Methods localization of rupture of the linear part of main gas pipeline and the subsequent redistribution of gas flows 32

Shimchenko S.P., Efros V.V., Chernin S.Ya.

Diesel enqine and biogas, the scientific approach to effective interaction 37

"Gazprom" has opened the first gas filling station in the Altai Republic 43

Dmitriy Ozhegov

Fuel quality – quality of life 45

Unified Gas Supply System of Russia 46

Eastern Gas Program. Potential of the Far East and Eastern Siberia 47

CNG fueling station / CNG for vehicles powered by natural gas (NGV-NFTURAL GAS VEHICLES): current best alternative for fueling vehicles 51

Lot lands under building of AZS/AGZS/ KRIOAZS 54

Vitaly Orlov

350 years of public transport 56

Founder –
LLC "Publishing Machine"

Editor-in-chief:
V.F. Tretyakov – academician RAIN,
dr. khimich. sciences, professor

Chief editor
N.V. Nefedova

Chairman of the editorial board
V.F. Kornyyshko – doctor of Technical Sciences (D.Sc),
Honored Scientist of the Russian Federation

The editorial board:
A.A. Galushkin (Moscow)
d.t.s. **S.P. Gorbachev**
(LLC "VNIIGAZ", Moscow)
corresponding member RT **D.S. Diakonov** (Kazan, RT)
d.t.s. **N.A. Ivashchenko**
(MSTU, Bauman, Moscow)
d.t.s. **N.G. Kirillov**
(LLC "IPC Stirling-Technology", St. Petersburg)
d.t.s. **G.K. Lavrenchenko**
("UA-SIGMAM", Ukraine)
corresponding member **Y.N. Litvishkov**
(National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku)
academician **I.I. Lishtvan**
(NAS of Belarus, Minsk)
academician **S.V. Meshcheryakov** (MING, Moscow)
d.e.s **A.V. Nikolaenko** (MSTU, Moscow)
O.N. Rumyanceva
(LLC "Publishing Machine")
d.h.s. **R.M. Talyshinsky** (TIPS, Moscow)
Academy of Sciences of Kazakhstan, **E.M. Shaikhutdinov**
(Astana, Kazakhstan)

Editors:
M.I. Biryukov
O.A. Filoretova

Computer Design
S.A. Zhirkina

Address and phone edition:
107076, Moscow, Stromynsky per., building 4
Tel: 8 (499) 268-41-77
E-mail: info.agzk-at@mashin.ru
mashpubl@mashin.ru
www.mashin.ru

The magazine is distributed by subscription, which can be obtained at any post office (directory indexes):
"Rospechat" – ind. **84180**, "The Russian Press" – ind, **39543**, "Mail of Russia" – ind. **10044**

The magazine is registered with the Federal agency for Supervision of Communications, Information Technology and Communications (Roskomnadzor), **Registration certificate PI N FS77–48491**

Reprint is possible only with the reference to the journal "Autogas filling complex + alternative fuel"

© "Mashinostroenie Publishers", "Autogas filling complex + alternative fuel", 2012

УДК 547.262

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ ЭТАНОЛА

В.Ф. Третьяков, М.С. Якимова, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва
К.В. Третьяков, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Развитие современных технологий в водородной энергетике требует создания простых и экономичных способов получения водорода из возобновляемого сырья. Таким сырьем может служить этанол, получаемый ферментативным сбраживанием биомассы. В работе приводятся результаты исследования конверсии водно-этанольных смесей в водородсодержащий газ на Cu/CeO_2 каталитических системах. Показано, что оптимальное содержание меди в данной системе составляет 5–10 %, которое обеспечивает высокие выходы водорода при высоких значениях конверсии этанола. Положительной особенностью предложенной системы является низкая селективность по CO, что дает возможность применять данный процесс с целью генерации водорода для топливных элементов.

Ключевые слова: источники энергии, водородсодержащий газ, биоводород, биэтанол.

GETTING STEAMED HYDROGEN-CONTAINING GAS ETHANOL CONVERSION

V.F. Tretyakov, M.S. Yakimova, head of the TNHS and IZHT Department, the MITHT after named M.V. Lomonosov, doctor of chemical sciences, professor
K.V. Tretyakov, researcher of the Institute of Petrochemical Synthesis, Ph.D

The development of modern technologies in hydrogen energy required make a simple and economic ways for production hydrogen of renewable raw materials. Such raw materials may be using of ethanol, obtained by enzymatic digestion of biomass. Our goal research and find the new approach to conversion mixtures water-ethanol in to hydrogen gas in the Cu/CeO_2 catalyst systems. The results showed the optimum concentration of copper in this system is 5–10 % which increaser hydrogen yield at the high conversion ethanol.

A positive effect of the proposed system is the low selectivity to CO, which makes it possible to apply this process to generate hydrogen for fuel cells.

Keywords: energy sources, hydrogen containing gas, biohydrogen, bioethanol.

Интенсивное использование ископаемых углеводородных источников энергии приводит к постепенному истощению их запасов на нашей планете. Помимо сокращения запасов природных и энергетических ресурсов резко увеличились выбросы вредных веществ в атмосферу автотранспортом и при выработке энергии теплоэнергетическими станциями (ТЭС). Данные о растущих выбросах химических веществ в атмосферу показывают, что загрязнение атмосферного воздуха приобрело глобальный характер, и биосфера земли уже не справляется с их переработкой. В связи с этим поиск альтернативных сырьевых источников энергии и разработка экологически чистых эффективных устройств преобразования химической энергии в электрическую, а также автомобилей нового поколения на их основе, являются актуальнейшей задачей современной науки и промышленности [1, 2].

Наиболее перспективным и экологически чистым видом топлива в настоящее время считается водород [3, 4]. Однако водород не может применяться как горючее в двигателях внутреннего сгорания, поскольку, во-первых – возникают значительные сложности в хранении достаточных количеств газообразного водорода на борту автомобиля, а во-вторых, температура сгорания водорода в воздухе составляет 3000 °C, что в свою очередь накладывает ограничения на материалы двигателя, а также приводит к окислению азота воздуха с образованием токсичных оксидов азота. Поэтому наиболее выгодным является использование водорода в топливных элементах, преобразующих химиче-

скую энергию реакции окисления водорода кислородом в электричество при относительно низких температурах [5]. Топливные элементы обладают многочисленными преимуществами, главными из которых являются высокий КПД и отсутствие образования вредных веществ. Считается, что топливные элементы представляют собой реальную альтернативу современным двигателям внутреннего сгорания и способны в обозримом будущем составить им реальную конкуренцию.

В настоящее время водород в промышленности получают газификацией угля или паровой конверсией природного газа, что значительно снижает положительный экологический эффект от его использования в качестве топлива, поскольку количество, образующегося CO_2 при его получении и выбрасываемое в атмосферу не снижается. Кроме того, существует ряд проблем, связанных с транспортировкой и хранением газообразного водорода, обусловленных его чрезвычайно низкой плотностью даже в сжатом состоянии [6]. Альтернативой – являются методы непрерывного производства водорода из жидких органических веществ с последующим его использованием в топливных элементах. Перспективным топливом для такой системы считается метанол [7, 8], преобразуемый в результате паровой или окислительной конверсии в водород и CO_2. Основным препятствием для широкомасштабного внедрения этого процесса в нашей стране является высокая токсичность метанола и ряд законодательных документов ограничивающих его оборот. Однако существует ряд процессов, позволяющих вместо метанола использовать менее токсичные органические соединения, из которых наиболее привлекательным является этанол [9–15]:

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2 .$$

Преимущество данного процесса заключается в том, что этанол, получаемый из биомассы, является возобновляемым сырьем и при его использовании в качестве топлива как в двигателях с искровым зажиганием, так и в топливных элементах многократно снижаются выбросы CO_2 в атмосферу. Перспективными катализаторами паровой конверсии этанола являются системы на основе оксида церия и переходных металлов, проявляющие высокую активность в реакции образования водородсодержащего газа ($CO_2 + 3H_2$), а также селективного окисления CO в присутствии водорода, образующегося в малых количествах в виде побочного продукта [16, 17]. В данной работе приводятся экспериментальные результаты, полученные при исследовании конверсии этанола на каталитической системе, содержащей медь на нанокристаллическом оксиде церия, и ее активность в данной реакции.

Экспериментальная часть

Оксид церия ($S_{уд}$ = 220 м^2/г, диаметр пор = = 1,8 нм, средний размер частиц = 5 нм) был получен в ИОНХ РАН [18–20]. Важной особенностью данного оксида церия являлась его гидрофильность, что позволило использовать метод пропитки по влагоемкости для нанесения металлов. Катализаторы с различным содержанием меди были приготовлены пропиткой оксида церия соответствующими растворами нитрата меди. Образцы, содержащие 20 и 30 % меди, были получены двух- и трехкратной пропиткой раствором нитрата меди. После пропитки все образцы сушили при 90–95 °С в токе воздуха в течение 2 часов, затем кальцинировали в токе воздуха в температурно-программированном режиме 100–400 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин с последующим нагревом при 400 °С в течение 1 часа.

Паровую конверсию этанола проводили на установке проточного типа в интервале температур 400–550 °С, при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 3000 ч$^{-1}$ в течение 4 часов. Состав продуктов реакции конверсии этанола определяли с помощью газового хроматографа "КристаллЛюкс-2000М": насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, фаза – Hayesep DB, газ-носитель гелий, поток при 30 см^3/мин, термопрограммированный режим 30–180 °С. Концентрации газов на выходе из колонки определяли с помощью детектора по теплопроводности. Определение водорода проводилось хроматографически на приборе CHROM-5: насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, фаза – Carbopak, газ-носитель азот 30 см^3/мин.

Результаты и обсуждение

Конверсия этанола в водородсодержащий газ исследовалась на чистом оксиде церия в интервале температур 400–550 °С, мольном соотношении вода/этанол = 3 и скорости подачи сырья 3000 ч$^{-1}$. Во всем исследуемом интервале температур в процессе паровой конверсии этанола образовывались водород, монооксид и диоксид углерода, метан, этилен, ацетальдегид и ацетон. Результаты экспериментов на чистом оксиде церия и медно-цериевых каталитических системах представлены в таблице.

Состав продуктов конверсии этанола на CeO_2 и Cu/CeO_2 при 500 °С

Содержание меди, % масс.	Конверсия этанола, %	Выход H_2, % стех.	Состав продуктов, %				
			H_2	CO	CO_2	CH_4	С-другие
0	70,0	16,6	46,0	0,3	20,3	10,6	22,8
1	90,1	29,1	51,5	0,2	23,0	8,4	16,9
3	93,5	28,8	51,0	1,3	22,5	6,9	18,3
5	84,6	30,5	54,0	0,2	23,1	7,3	15,4
10	63,4	30,3	59,0	0,8	22,6	8,1	9,5
20	54,0	16,0	52,0	0,3	22,2	4,9	20,6
30	57,2	18,7	52,0	0,3	22,8	7,9	17,0

Из таблицы видно, что все каталитические системы проявляют высокую активность в паровой конверсии этанола. Наибольшая конверсия этанола наблюдается на катализаторах с содержанием меди 1 и 3 % масс., тогда как максимальный выход водорода (30 % от стех.) наблюдается на системах с содержанием 5, 10 % масс. меди. Следует отметить, что данная система отличается крайне низкой селективностью по монооксиду углерода, выгодно отличающей ее от систем на основе других переходных металлов и оксида церия [21]. Содержание CO в продуктах реакции на всех катализаторах составляет менее 1,5 %. Количество диоксида углерода составляет 20–23 % практически для всех исследованных систем. Максимальное содержание метана (10,6 %) наблюдается на чистом оксиде церия. Этилен, ацетальдегид и ацетон в большом количестве (свыше 20 %) образуются на чистом оксиде церия, а также на катализаторе, содержащем 20 % масс. меди. Сопоставление концентраций побочных продуктов образующихся на чистом и модифицированном медью при 500 °С показывает, что высокие значения конверсии этанола на чистом оксиде церия достигаются за счет реакций дегидрирования этанола до этилена (14 %), а также реакции разложения этанола до метана (10 %) и CO, который, вступая в реакцию с водой, обеспечивает образование водорода. На медно-цериевых катализаторах отмечается более глубокое протекание реакций окисления, приводящее к снижению выхода углеводородов, однако часть этилена переходит в этан, образование которого на чистом CeO_2 не наблюдается. При сопоставлении выходов этана и этилена на катализаторах с различным содержанием оксида меди необходимо отметить, что минимум их выделения (5,3 % и 2,6 % соответственно) приходится на систему 10 % Cu/CeO_2. При варьировании температуры конверсии 400–550 °С содержание водорода в продуктах конверсии этанола меняется (рис. 1).

При 400 °С на большинстве катализаторов основным побочным продуктом является ацетон, содержание которого колеблется от 7–8 % (5–10 % Cu/CeO_2) до 35 % (чистый CeO_2) (рис. 2).

При образовании ацетона отмечается выделение большого количества водорода:

$$2CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow (CH_3)_2 = O + CO_2 + 4H_2.$$

Сопоставление данных по образованию CO_2 и водорода с концентрацией ацетона показывает, что в случае катализаторов, содержащих менее 3 % или более 20 % меди, данная реакция является основным маршрутом образования водорода.

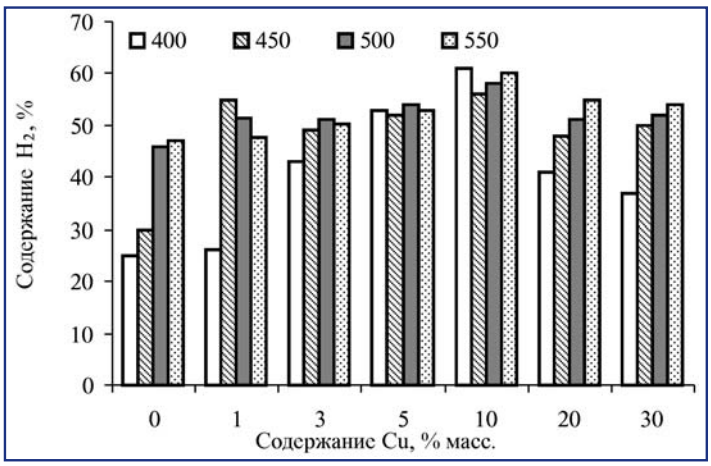


Рис. 1. *Зависимость содержания водорода от температуры и содержания меди на катализаторе*

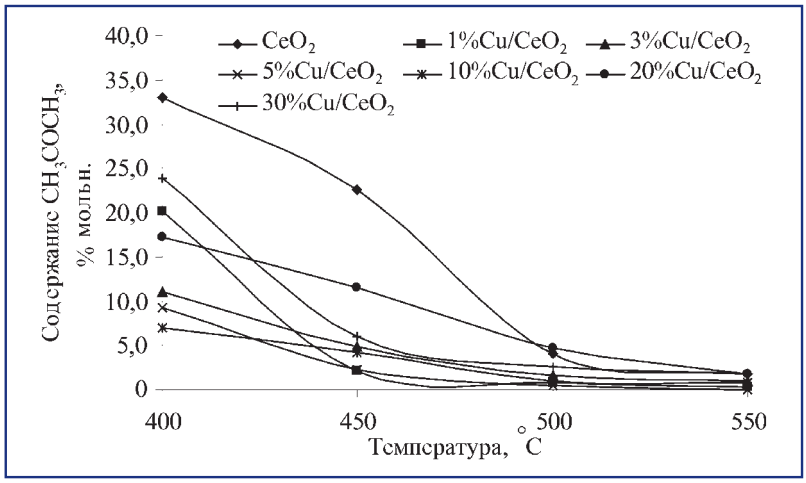


Рис. 2. *Зависимость содержания ацетона в продуктах реакции от температуры на катализаторах Cu/CeO₂*

На оксиде церия и катализаторах с низким содержанием меди при 400 °C образуются также значительное количество этана (11–20 %), т.е. часть водорода расходуется на гидрирование этилена – продукта дегидратации этанола. При повышении температуры до 450 и 500 °C вклады реакций образования ацетона и гидрирования этилена снижаются, однако увеличивается вклад реакции разложения этанола до метана, особенно проявляющийся при 550 °C (рис. 3):

$$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + 2H_2.$$

Стехиометрический выход водорода в реакциях образования метана и ацетона одинаков, однако уменьшение вклада реакции гидрирования этилена приводит к возрастанию концентрации водорода в продуктах конверсии.

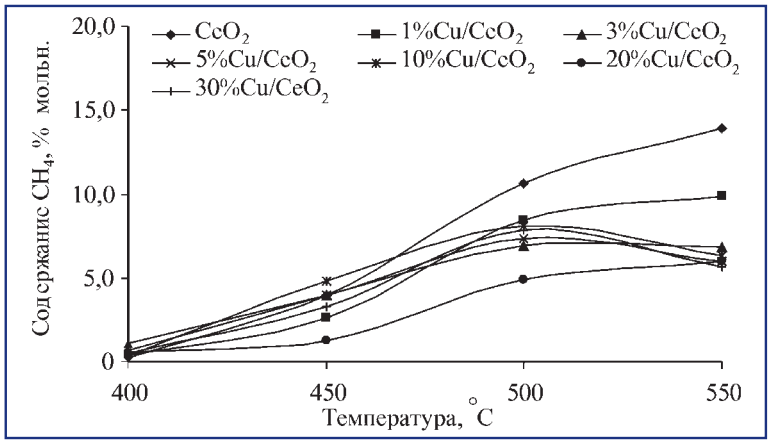


Рис. 3. *Влияние температуры на содержание метана в продуктах реакции на катализаторах Cu/CeO₂*

Для катализаторов, содержащих 5, 10 % меди, содержание водорода в газообразных продуктах конверсии практически не меняется с ростом температуры от 400 до 550 °C (рис. 1), значения конверсии этанола увеличиваются, достигая максимума 97 % для 5 % Cu/CeO_2 и 70 % для 10 % Cu/CeO_2. Анализ состава побочных продуктов конверсии также указывает на то, что данный диапазон концентраций меди является оптимальным для осуществления конверсии этанола в водородсодержащий газ. Наличие максимума на кривой зависимости выхода водорода от процентного содержания меди при 500 °C легко объяснить исходя из концепции о совместном участии оксида церия и меди в процессе конверсии этанола. Оксид церия способен проявлять активность в данной реакции, но селективность образования водорода невелика. Известно, что введение оксида меди резко повышает активность оксида церия, как в реакции окисления CO кислородом [22], так и в реакции конверсии водяного газа [23]. Тем не менее, активность индивидуального оксида меди в данных реакциях невелика, поскольку он достаточно быстро восстанавливается до металлической меди, гораздо менее активную в этих реакциях. Присутствие оксида церия, способного аккумулировать кислород в решетке за счет обратимого перехода $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ обеспечивает наночастицы оксида меди необходимым кислородом, препятствуя их полному восстановлению и поддерживая медь в активном состоянии. При нанесении небольшого количества меди на оксид церия в катализе участвуют и частицы меди и сам оксид церия, тем не менее, не удается достичь максимальных значений конверсии. В случае нанесения 20–30 % меди поверхность оксида церия блокируется, и сокращается площадь поверхностных контактов между оксидом церия и наночастицами меди. Оптимальные значения концентраций оксида меди лежат в области 5–10 %, в этом случае на поверхности образца формируется активный слой, содержащий как частицы меди, так и оксида церия.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов определено оптимальное содержание меди в медно-цериевых оксидных катализа-

торах конверсии этанола. Показано, что при нанесении 5–10 % оксида меди на высокоповерхностный оксид церия получаются эффективные катализаторы способные превращать водно-этанольную смесь в водородсодержащий газ, с содержанием водорода до 60 %. Выход водорода на данных катализаторах практически не зависит от температуры в интервале от 400–550 °С, однако состав побочных продуктов изменяется в сторону увеличения выхода ацетона при низких температурах и метана при высоких. Важнейшей характеристикой разработанной медноцериевой оксидной каталитической системы является низкая селективность по монооксиду углерода, что дает возможность использования получаемого газа в топливных элементах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Третьяков В.Ф.** Биоэтанол – стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса // Химическая техника. 2008. № 1. С. 8–12.

2. **Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А.** Альтернативные: достоинства и недостатки. Проблемы применения // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. 47. № 6. С. 4–11.

3. **Коротеев А.С., Миронов В.В., Смоляров В.А.** Перспективы использования водорода в транспортных средствах // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" (АЭЭ). 2004. Т. 1. Н. 9. С. 5–13.

4. **Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В.** Водород для производства энергии: проблемы и перспективы // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" (АЭЭ). 2006. Т. 8. Н. 40. С. 72–90.

5. **Месяц Г. А., Прохоров М. Д.** Водородная энергетика и топливные элементы //Вестник РАН. 2004. Т. 74. № 7. С. 579–597.

6. **Кириллов Н.Г.** Водородная энергетика: проблемы внедрения и новые российские технологии // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" (АЭЭ). 2006. Т. 3. Н. 35. С. 11–17.

7. **Лукьянов Б.Н.** Каталитическое производство водорода из метанола для мобильных, стационарных и портативных энергоустановок на топливных элементах // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 11. С. 1065–1087.

8. **Rozovskii A.Ya., Lin G.I., Kipnis M.A., Samokhin P.V., Volnina E.A., Belostotsky I.A., Grafova G.M., Zavalishin I.N.** Production of H_2 for fuel cell applications: methanol steam reforming with sufficiently thorough cleaning of H_2 from CO impurity // Topics in Catalysis. 2007. V. 42–43. P. 437–441.

9. **Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S.** Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review // Energy & Fuels. 2008. V. 19. P. 2098–2106.

10. **Aupretre F., Descorme C., Duprez D.** Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming // Topics in Catalysis. 2004. V. 30/31. P. 487–491.

11. **Goula M.A., Kontou S., Zhou W., Xin Qin, Tsiakaras P.E.** Hydrogen production over a commercial Pd/AI203 catalyst for fuel cell utilization // Ionics. 2003. V. 9. P. 248–252.

12. **Liberatori J.W.C., Ribeiro R.U., Zanchet D., Noronha F.B., Bueno J.M.C.** Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 327. P. 197–204.

13. **Laosiripojana N., Assabumrungrat S., Charojrochkul S.** Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 327. P. 180–188.

14. **Jacobs G., Keogh R.A., Davis B.H.** Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen // Journal of Catalysis. 2007. V. 245. P. 326–337.

15. **Erdohelyi A., Rasko J., Kecskes T., Toth M., Domok M., Baan K.** Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts // Catalysis Today. 2006. V. 116. P. 367–376.

16. **Laosiripojana N., Sutthisripok W., Assabumrungrat S.** Reactivity of high surface area CeO_2 synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam // Chemical Engineering Journal. 2007. V. 127. P. 31–38.

17. **Laosiripojana N., Assabumrungrat S.** Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO_2: The role of CeO_2 as an internal pre-reforming catalyst // Applied Catalysis B: Environmental. 2006. V. 66. P. 29–39.

18. **Иванов В.К., Шариков Ф.Ю., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д.** Формирование нанокристаллического диоксида церия из водно-спиртовых растворов нитрата церия (III) // Докл. РАН. Серия "Химия". 2006. Т. 411. № 4. С. 485–487.

19. **Иванов В.К., Полежаева О.С., Копица Г.П., Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д.** Фрактальная структура нанодисперсных порошков диоксида церия // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 3. С. 324–330.

20. **Дробот Д.В., Чуб А.В., Воронов В.В., Федоров П.П., Иванов В.К., Полежаева О.С.** Получение наночастиц диоксида церия // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 8. С. 966–968.

21. **Yakimova M.S., Lermontov A.S., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov V.F.** Hydrogen production via bio-ethanol steam reforming on CeO_2-based catalysts // 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry. 14–20 September 2008. Russia, 2008. P. 160–161.

22. **Lermontov A.S., Yakimova M.S., Trushin A.A., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov V.F.** Deep and selective CO oxidation on nanocrystalline CeO_2-supported catalysts // 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry. 14–20 September 2008, Russia, 2008. P. 145–146.

23. **L. Li, Y. Zhan, Q. Zheng, Y. Zheng, X. Lin, D. Li, J.** Zhu Water–gas shift reaction over aluminum promoted Cu/CeO_2 nanocatalysts characterized by XRD, BET, TPR and cyclic voltammetry (CV) // Catal. Lett. 2007. V. 118. P. 91–97.

УДК 53.092:665.63

ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛКАНОВ C_{13}–C_{15} ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ

В.Н. Торховский, С.И. Воробьёв, С.В. Иванов, С.Н. Городский, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Рассмотрены превращения, происходящие за счет энергии единичного импульса гидродинамической кавитации в среде н-тетрадекана, содержащего в качестве примесей монометилтридеканы, н-тридекан и н-пентадекан. Кавитационный режим наступал при течении углеводородов через микрощель с регулируемым сечением под влиянием давления 20–60 МПа.

Ключевые слова: нефть, товарные продукты, кавитация, единичный импульс, механическое напряжение, алканы, активация.

THE TRANSFORMATION OF ALKANES CARBON-13-15 UNDER THE ACTION OF HYDRODYNAMIC CAVITATION

V.N. Torhovsky, S.I. Vorob'ev, S.V. Ivanov, S.N. Gorodsky, the Colloid Chemistry department, the MITHT after named M.V. Lomonosov

The primary purpose taking about transformation alkanes C_{13}–C_{15} place due to the energy of a single pulse of hydrodynamic cavitations in the medium of n-tetradecane. Cavitations regime occurs at pressure 20–60 MPa in the flow of hydrocarbons through the microcracks with variable cross section.

Keywords: oil, products, cavitations, specific impulse, mechanical stress, alkanes, activation.

Стремление к более полному использованию углеводородного потенциала нефти в технологиях получения товарных продуктов определяет актуальность исследований, связанных с применением различных методов активации (модификации) сырья. Механоактивация углеводородов, входящих в состав нефтяного сырья, как показывают исследования, дает возможность увеличить выход целевых продуктов при последующем термическом (термокаталитическом) воздействии на активированное сырье.

К настоящему времени существует большое количество патентов и публикаций (в том числе обзорного характера), содержащих результаты теоретических и экспериментальных исследований, посвященных воздействию механических напряжений на жидкие среды и, в частности, на компоненты нефти [1–7].

При воздействии механических напряжений различной природы в потоке жидкой субстанции в определенных условиях возникает явление кавитации. В момент схлопывания кавитационных пузырьков сверхкритического радиуса кинетическая энергия жидкости резко возрастает и переходит в другие виды. При этом в окрестности точки схлопывания возникают высокие давления и температуры. Значения этих показателей по расчетным данным могут достигать 100–400 МПа и 10^4 К. Выделяющейся энергии достаточно для возбуждения ионизации и диссоциации жидкой среды [8–10].

В случае использования нефтяного сырья в качестве жидкой среды за счет этой энергии происходит разрушение слабых межмолекулярных (разупорядочение структуры нефтяных дисперсных систем) и разрыв прочных межатомных связей внутри молекул соединений с образованием свободных радикалов. Реакции с участием этих радикалов определяют состав и строение конечных продуктов.

В наиболее явном виде эффект от действия механических напряжений проявляется в изменении молекулярно-массового распределения н-алканов, входящих в состав нефтяного сырья. Так, в [6] приведены результаты механохимических превращений в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 углеводородов мазута, выработанного из нефти Талаканского месторождения. Обнаружено увеличение выхода фракций, выкипающих до 350 °С (продукты крекинга). При этом концентрация н-алканов в составе мазута изменилась следующим образом: C_{11}–C_{16} – возросла, C_{17}–C_{27} – снизилась, а C_{28}–C_{36} – практически не изменилась.

Нефть месторождения Тамсагбулаг (Монголия) характеризуется высоким содержанием н-алканов (31,2 % масс.), в том числе твердых (16,9 % масс.). Отбензиненный (до 200 °С) образец этой нефти подвергали механоактивации в присутствии частиц кварца на установке АГО-2 в течение 10 мин [7]. В этих условиях концентрация н-алканов снизилась суммарно на 15,8 % масс., в том числе твердых парафинов (C_{16}–C_{33}) – на 10,8 % масс. Судя по изменению молекулярно-массового распределения н-алканов (рис. 4 [7]), содержание низкомолекулярных гомологов (число атомов углерода менее 8) увеличилось незначительно; снижение концентрации н-алканов на 15,8 % масс. в большей степени связано с образованием из них углеводородов других классов. Алканы линейного строения C_{34}–C_{38} практически не претерпели изменений.

С использованием дизинтегратора высокого давления ДА-1 выполнены исследования по механоактивации прямогонного мазута, выработанного из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана [11]. Образец этого мазута содержал 75,8 % алканов, в том числе 4,8 % C_7–C_{15} и 71 % C_{16}–C_{40}; начало кипения 262 °С, до 480 °С выкипало 18,5 %. При течении нефтепродукта (температура 35–45 °С) через микрощель с регулируемым сечением под влиянием давления 20 МПа, создаваемого плунжерным насосом, в объеме за микрощелью за счет турбулизации потока и возникновении кавитации (пять последовательных импульсов механического воздействия) характеристики образца изменились. Суммарное содержание алканов снизилось до 62,7 %, в том числе C_{16}–C_{40} до 54,3 %; концентрация углеводородов этого класса C_7–C_{15} в результате деструктивных превращений возросла до 8,4 %. Основная часть алканов C_{16}–C_{40} за счет вторичных реакций (дегидрирования, циклизации, дегидроциклизации) трансформировалась в соединения других классов. Начало кипения мазута снизилось до 234 °С, а доля фракций, выкипающих до 480 °С, повысилась до 29,8 %.

Представленные в [6, 7 и 11] результаты позволяют предположить, что н-алканы (полиметилены), как и классические полимеры при действии механических напряжений [3], имеют предельное число –CH_2-групп в молекуле (предельная степень полимеризации), ниже которой деструкция межатомных связей С–С при кавитационном воздействии прекращается.

В таком случае предельное число атомов углерода (m) (число метиленовых групп m – 2) н-алканов, входящих в состав активируемых нефтепродуктов, составляет 16–17 [6], 8–9 [7] и 15–16 [11]. Возможно, это положение связано с наличием в сырье углеводородов других классов, а поведение индивидуальных соединений гомологического ряда C_nH_{2n+2} под действием механических напряжений будет иным, и для н-алканов с меньшим, чем отмечено, числом атомов углерода также характерны деструктивные превращения. Отмеченные различия могут быть обусловлены конструкцией использованных реакционных устройств и, соответственно, природой механических напряжений.

Условия, в которых происходило воздействие механических напряжений в наших экспериментах, как будет показано ниже, принципиально отличаются от описанных в [6]. В последнем случае кроме мазута проводили обработку н-алканов C_6–C_8 при отсутствии катализаторов в барабане центробежно-планетарной мельницы (фактор ускорения мелющих тел – стальных шаров – 80 единиц, время обработки – 90 мин). При этом не обнаружили изменения состава исходных образцов. Образования новых жидких продуктов не наблюдали и при механоактивации в течение 10 мин н-алканов C_6, C_{10}–C_{12}, C_{14} и C_{15} в присутствии кварцевого песка при факторе ускорения мелющих тел 123 единицы, хотя в газовой фазе зафиксировали наличие, кроме воздуха, метана (до 25 % об.) и этана (до 2 % об.).

Целью настоящей работы является проверка высказанного предположения о том, что для н-алканов (полиметиленов) существует предельное число атомов углерода, ниже которого разрыв С–С связей в молекуле за счет кавитации не происходит. Исследовано поведение н-тетрадекана (с содержащимися в нем примесями) за счет единичного импульса кавитации, возникающего при течении смеси под влиянием высокого давления через микрощель с регулируемым сечением.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований использовали н-тетрадекан (марка "Ч") производства Новочеркасского завода синтетических продуктов по ТУ6-09-3705–74.

Механические напряжения создавали, подавая н-тетрадекан в дезинтегратор высокого давления ДА-1. Принцип действия этого аппарата описан в [11]. Добавим к изложенному в [11], что в ДА-1 на периодически (через 0,34 с) подаваемую порцию жидкого сырья объемом 2,5 см^3 однократно воздействовал импульс механического напряжения (давление сжатия) длительностью также 0,34 с. После продавливания порции жидкости через микрощель в объеме за ней в зоне атмосферного давления возникал единичный импульс кавитации без резонансного накопления энергии, в отличие от акустической кавитации подобного эффекта не наблюдалось [12]. Такой способ кавитационного воздействия дает возможность рассматривать первичные, самые начальные (минимально ощутимые) стадии химических превращений прежде, чем перейти к реализации многоциклового кавитационного воздействия. По мнению ряда авторов [9, 13], кавитационная обработка может достигать нескольких сотен циклов.

Требуемое давление сжатия создавали, регулируя площадь сечения кольцевого зазора, выполненного по схеме "острая кромка-конус"* и контролировали с помощью манометра на уровне 20; 40; 50 и 60 МПа. Колебания давления в ходе эксперимента не превышали ±5 % от номинального значения. При подготовке к экспериментам образцы н-тетрадекана термостатировали при температурах 6, 13 и 25 °С. При необходимости в ходе экспериментов в охлаждающую рубашку рабочего узла ДА-1 подавали проточную воду. Выбор давления сжатия 20–60 МПа в настоящей работе продиктован следующим соображениями. Единичные импульсы кавитации, вызванные механоактивацией в ДА-1 давлением сжатия ниже 20 МПа, как показали предварительные исследования на других видах сырья, не приводят к заметным (статистически значимым) изменениям углеводородного состава. В свою очередь, повышенные давления сжатия выше 60–70 МПа связано с выделением энергии, достаточной для более глубоких превращений компонентов сырья за счет вторичных реакций, что не совпадает с целью настоящей работы.

Отметим, что, несмотря на охлаждение рабочего узла ДА-1, средняя температура жидких смесей после механического и последующего кавитационного воздействия была на 5–10° выше начальной. Температура была тем выше, чем большего значения достигало давление сжатия. При начальной температуре около 6 °С в обработанной смеси все еще присутствовала твердая фаза, но визуально ее количество было меньше, чем в исходном состоянии. Состав смесей углеводородов определяли с помощью газового хроматографа 6890N фирмы "Agilent Technologies", оборудованного капиллярной колонкой и масс-селективным детектором. Параметры колонки: 50 м×0,32 мм, неподвижная фаза – полиметилсилоксан – 0,52 мкм. Газ-носитель – гелий, скорость потока 1 см^3/с. Температура испарителя и детектора 290 °С. Программированный режим нагрева колонки: изотерма (50 °С) – 5 мин, нагрев со скоростью 5°/мин до 290 °С, изотерма (290 °С) – 15 мин. Хроматограф укомплектован масс-спектрометрической базой данных NIST98 для проведения автоматической идентификации соединений.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 и 2 представлены составы исходной смеси и конечных продуктов, полученных за счет воздействия механических напряжений и возникших импульсов кавитации. Видно, что в н-тетрадекане имеются примеси – монометилтридеканы, а также н-тридекан и н-пентадекан. Можно также установить, что воздействие импульса кавитации не привело к образованию соединений с числом атомов углерода менее 13 и более 15 и за пределами гомологического ряда C_nH_{2n+2}. Это означает, что для н-алканов, как и для полимеров [3], существует предельное число атомов углерода (в данном случае 15), ниже которого разрыв С–С связей основной цепи молекулы не происходит.

Тем не менее, неожиданно оказалось, что в смеси углеводородов C_{13}–C_{15} изменилось соотношение между компонентами. Снизилось на 0,3–0,7 % масс. суммарное содержание изоалканов и на 0,2–0,11% масс. – н-алканов C_{13} и C_{15}. Указанные изменения количественно компенсированы увеличением концентрации основного компонента смеси – н-тетрадекана. Учитывая незначительность абсолютных значений в разнице концентраций, их можно было бы объяснить погрешностью эксперимента. Однако однонаправленность изменений концентраций с увеличением давления сжатия по сравнению с начальным составом дает основание предполагать о наличии определенной закономерности. Ее существование может быть обусловлено протеканием реакций изомеризации (изо-$C_{14}H_{30}$ → н-$C_{14}H_{30}$) и диспропорционирования (m $C_{13}H_{28}$+ m $C_{15}H_{32}$ → 2m $C_{14}H_{30}$). Правомерность наличия этих реакций при воздействии импульса кавитации требует подтверждения статистической обработкой полученных результатов.

Статистической обработке по общепринятой методике [14] подвергли результаты трех экспериментов, проведенных при давлении сжатия 20 МПа (см. табл. 1). Для всех компонентов этой смеси определили средние значения ($\bar{x}$) и доверительные интервалы (±δ). Последние связали с результатами, полученными при давлении сжатия 40–60 МПа (см. табл. 2).

Средние значения ($\bar{x}$) и доверительные интервалы (±δ) обозначают пределы, в которых следует воспринимать как реально существующие концентрации компонентов смеси в сравнении с их начальными значениями ($x_{нач}$). Сравнение с $x_{нач} = \bar{x} + \delta$ с $x_{нач}$ н-алканов C_{13} и C_{15} позволяет сделать вывод, что реакция диспропорционирования при давлениях сжатия 20 и 40 МПа (при начальной температуре смеси 25 °С) статистически незначима. В других экспериментах подобные сравнения говорят в пользу статистической значимости реакции диспропорционирования. Аналогичным образом для метилтридеканов (для 6-метилтридекана в тех же двух упомянутых экспериментах с некоторой натяжкой) можно утверждать, что с позиции статистического анализа реакция изомеризации во всех экспериментах является установленным фактом. Статистическую значимость увеличения концентрации н-тетрадекана проверяли, сравнивая с $x_{нач}$ $x_{min} = \bar{x}(x_{эксп}) - \delta$. Во всех экспери-

* Элементы узла сжатия, формирующие контактирующие поверхности, выполнены из титанового сплава ВТ6С (Ti ~ 90 %; Al ~ 5,8÷6,5 %; V ~ 3,5÷4,5 %; Zr – до 0,3 %; Si – до 0,15 %; O_2 – до 0,15 %; H_2 – до 0,015 %).

Таблица 1

Результаты воздействия единичного импульса кавитации при давлении сжатия 20 МПа на смесь углеводородов C_{13}–C_{15} и статистической обработки экспериментальных данных

Углеводороды (в порядке выхода на хроматограмме)	Содержание углеводородов в смеси, % масс.				Результаты статистической обработки экспериментальных данных ($n = 3$; $f = 2$; $p = 0{,}05$; $t = 4{,}30$)				Примечание**
	Начальный состав $x_{нач}$	После воздействия единичного импульса кавитации при $P_{сж} = 20$ МПа							
		Начальная температура смеси, °С							
		5,8–6* x_1	13 x_2	$25x_3$	$\bar{x}$, % масс.	$s^2(x)$	$\pm\delta$, % масс.	$x_{max} = \bar{x} + \delta$, % масс.	
н-Тридекан	0,22	0,18	0,20	0,21	0,197	0,00023	0,038	$0{,}235 > x_{нач}$	–
Тридекан, 6-метил	0,15	0,12	0,13	0,14	0,130	0,00010	0,025	$0{,}155 > x_{нач}$	–
Тридекан, 5-метил	0,16	0,11	0,12	0,12	0,117	0,00003	0,014	$0{,}131 < x_{нач}$	+
Тридекан, 4-метил	0,27	0,21	0,23	0,24	0,227	0,00023	0,038	$0{,}265 < x_{нач}$	+
Тридекан, 2-метан	0,72	0,55	0,61	0,62	0,503	0,00143	0,094	$0{,}687 < x_{нач}$	+
Тридекан, 3-метил	0,89	0,65	0,74	0,73	0,707	0,00243	0,123	$0{,}830 < x_{нач}$	+
н-Тетрадекан	97,46	98,09	97,86	97,82	97,922	0,02125	0,362	$x_{min} = \bar{x} - \delta$ $97{,}56 > x_{нач}$	+
н-Пентадекан	0,13	0,09	0,11	0,12	0,107	0,00023	0,038	$0{,}145 > x_{нач}$	–
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	–	–	–	
Сумма изоалканов	2,19	1,64	1,83	1,85	1,773	0,0134	0,288	$2{,}061 < x_{нач}$	+
						0			

* Смесь перед подачей в ДА-1 термостатировали при перемешивании во избежание образования монолитной твердой фазы – в ДА-1 подавали пульпу

** "+" – статистически значимые отличия от $x_{нач}$;

"–" – статистически незначимые отличия от $x_{нач}$.

ментах результат сравнения подтвердил значимость полученных результатов.

Известно (см. [15] и цитируемые источники), что диспропорционирование н-парафиновых углеводородов, протекающее по уравнению $2m\ H_{2m+2} \Leftrightarrow Cm_{-x}H_{2m+2-2x} + C_{m+x}H_{2m+2+2x}$, является побочной реакцией при каталитической изомеризации н-алкан ⇔ изо-алкан для получения разветвленных структур. В [16] отмечено, что термодинамическое равновесие в смеси н-парафины-изопарафины с повышением температуры смещается в сторону неразветвленных структур. В свою очередь в [17] констатируют, что диспропорционирование парафиновых углеводородов даже в присутствии катализаторов при высоких температурах протекает с небольшой скоростью. Из сказанного можно заключить, что, поскольку с увеличением давления сжатия содержание в смеси н-тетрадекана возрастает за счет реакций изомеризации и диспропорционирования, то это связано с выделением при кавитации большего количества энергии и повышением температуры. Однако повышение температуры не сопровождается адекватным возрастанием степени превращения компонентов смеси, а приводит лишь, как уже отмечалось, к повышению конечной температуры углеводородов. Вероятно, это связано с тем, что начальный состав смеси был достаточно близок к равновесному состоянию в условиях, создаваемых режимом кавитации. Тем не менее в проведенных нами экспериментах основная и побочная реакции с участием углеводородов C_{13}–C_{15} направлены в сторону образования н-тетрадекана.

Обращая внимание на начальную температуру смеси углеводородов C_{13}–C_{15}, мы имеем в виду сте-

ISSN 2073-8323

Таблица 2

Результаты воздействия единичного импульса кавитации при давлении сжатия 40–60 МПа на смесь углеводородов C_{13}–C_{15} и статистической обработки экспериментальных данных

Углероды (в порядке выхода на хроматограмме)	Содержание в исходной смеси, % масс.	После воздействия единичного импульса кавитации ($P_{сж}$ = 40 МПа, $t_{см}$ = 13 °С), % масс.				После воздействия единичного импульса кавитации ($P_{сж}$ = 40 МПа, $t_{см}$ = 25 °С), % масс.				После воздействия единичного импульса кавитации ($P_{сж}$ = 50 МПа, $t_{см}$ = 13 °С), % масс.				После воздействия единичного импульса кавитации ($P_{сж}$ = 60 МПа, $t_{см}$ = 25 °С), % масс.			
		$x_{эксп}$	±δ	$x_{max} = x_{эксп} + \delta$	Примечание*	$x_{эксп}$	±δ	$x_{max} = x_{эксп} + \delta$	Примечание*	$x_{эксп}$	±δ	$x_{max} = x_{эксп} + \delta$	Примечание*	$x_{эксп}$	±δ	$x_{max} = x_{эксп} + \delta$	Примечание*
н-Тридекан	0,22	0,18	0,038	$0{,}218 < x_{нач}$	+	0,20	0,038	$0{,}238 > x_{нач}$	–	0,17	0,038	$0{,}208 < x_{нач}$	+	0,18	0,038	$0{,}218 < x_{нач}$	+
Тридекан, 6-метил	0,15	0,12	0,025	$0{,}145 < x_{нач}$	+	0,13	0,025	$0{,}155 > x_{нач}$	–	0,11	0,025	$0{,}135 < x_{нач}$	+	0,11	0,025	$0{,}135 < x_{нач}$	+
Тридекан, 5-метил	0,16	0,10	0,014	$0{,}144 < x_{нач}$	+	0,11	0,014	$0{,}124 < x_{нач}$	+	0,08	0,014	$0{,}094 < x_{нач}$	+	0,10	0,014	$0{,}141 < x_{нач}$	+
Тридекан, 4-метил	0,27	0,21	0,038	$0{,}248 < x_{нач}$	+	0,22	0,038	$0{,}258 < x_{нач}$	+	0,19	0,038	$0{,}228 < x_{нач}$	+	0,19	0,038	$0{,}228 < x_{нач}$	+
Тридекан, 2-метил	0,72	0,53	0,094	$0{,}624 < x_{нач}$	+	0,57	0,094	$0{,}664 < x_{нач}$	+	0,50	0,094	$0{,}594 < x_{нач}$	+	0,50	0,094	$0{,}594 < x_{нач}$	+
Тридекан, 3-метил	0,89	0,65	0,123	$0{,}737 < x_{нач}$	+	0,68	0,123	$0{,}803 < x_{нач}$	+	0,61	0,123	$0{,}733 < x_{нач}$	+	0,60	0,123	$0{,}723 < x_{нач}$	+
н-Тетрадекан	97,46	98,12	0,362	$x_{min} = x_{эксп} - \delta 97{,}758 > x_{нач}$	+	97,98	0,362	$x_{min} = x_{эксп} - \delta 97{,}618 > x_{нач}$	+	98,27	0,362	$x_{min} = x_{эксп} - \delta 97{,}908 > x_{нач}$	+	98,24	0,362	$x_{min} = x_{эксп} - \delta 97{,}878 > x_{нач}$	+
н-Пендатекан	0,13	0,09	0,038	$0{,}128 < x_{нач}$	+	0,11	0,038	$0{,}148 > x_{нач}$	–	0,07	0,038	$0{,}108 < x_{нач}$	+	0,08	0,038	$0{,}118 < x_{нач}$	+
Всего	100,00	100,00	–	–		100,00	–	–		100,00	–	–		100,00	–	–	
Сумма изоалканов	2,19	1,61	0,288	$1{,}898 < x_{нач}$	+	1,71	0,288	$1{,}998 < x_{нач}$	+	1,49	0,288	$1{,}778 < x_{нач}$	+	1,50	0,288	$1{,}788 < x_{нач}$	+

* "+" – статистически значимые отличия от $x_{нач}$;

"–" – статистически незначимые отличия от $x_{нач}$.

пень структурирования системы, обусловленную межмолекулярными взаимодействиями. В [18] приведены результаты расчетов числа молекул н-алканов (в частности C_{13}–C_{15}), содержащихся в их ассоциатах – сложных структурных единицах (ССЕ), которые можно принять за наименьшую структурную единицу. Степень ассоциации, например, н-тетрадекана, содержание которого в смеси углеводородов составляет более 97 %, в интервале температур 10–12 °С достигает 3,4 молекулы в ССЕ. С повышением температуры этот показатель снижается: 2,6 – при температуре 25–40 °С, 1,4 – при 50–60 °С и 1 – при 70 °С и выше [18]. Температура кристаллизации н-тетрадекана составляет 5,86 °С [19]. При этой температуре происходит кристаллизация и образование матричной (ячеистой) структуры из твердой фазы н-тетрадекана. Внутри ячеек, кроме жидкой части н-тетрадекана, жидких изоалканов (температура кристаллизации монометилалканов ниже этого показателя для н-алканов с тем же числом атомов углерода) и н-тридекана ($t_{кр}$ = –5,38 °С), находится в твердой фазе н-пентадекан ($t_{кр}$ = +9,93 °С) [19]. Таким образом, химические реакции за счет энергии, выделяющейся при кавитации, происходят на фоне разрушения ассоциатов (ССЕ) и фазовых превращений, связанных с повышением температуры, что может сказываться на получаемых результатах.

Для более детального анализа и оценки уровня затрат энергии на выявленные изменения в составе углеводородов C_{13}–C_{15}, базируясь на массе смеси 100 г, определили число молей каждого компонента в исходном составе и после кавитационной обработки. Результаты экспериментов, проведенных в описанных выше условиях, показывают (см. табл. 3), что увеличение концентрации н-тетрадекана в смесях после кавитационного воздействия на 86–93 % отн. связано с изомеризацией монометилтридеканов и лишь на 7–14 % – с диспропорционированием н-тридекана и н-пентадекана. О влиянии начальной степени структурирования компонентов смеси на полученные результаты сделать однозначный вывод не позволяет недостаточный объем доказательной базы.

Таблица 3

Сравнительные данные по составу смеси углеводородов C_{13}–C_{15} и его изменению под воздействием единичного импульса кавитации в ДА-1, моль×10^3

№ п/п	Углеводороды (в порядке выхода на хроматограмме)	Молекулярная масса	Начальный состав	После воздействия единичного импульса кавитации при давлении сжатия, МПа				
				20 (сред.)	40	50	40	60
				При начальной температуре, °С				
				15	13		25	
1	н-Тридекан	184	1,19	1,07	0,98	0,92	1,09	0,98
2	Тридекан, 6-метил	198	0,76	0,66	0,61	0,55	0,66	0,55
3	Тридекан, 5-метил	198	0,81	0,59	0,50	0,40	0,55	0,50
4	Тридекан, 4-метил	198	1,36	1,14	1,06	0,96	1,11	0,96
5	Тридекан, 2-метил	198	3,64	3,00	2,67	2,53	2,88	2,52
6	Тридекан, 3-метил	198	4,49	3,57	3,28	3,08	3,43	3,03
7	н-Тетрадекан	198	492,22	494,56	495,56	496,31	494,85	496,16
8	н-Пентадекан	212	0,61	0,50	0,42	0,33	0,52	0,38
9	Всего	–	505,08	505,09	505,08	505,08	505,09	505,08
10	Сумма изоалканов		11,06	8,96	8,12	7,52	8,63	7,56
11	Прореагировало изоалканов		–	2,10	2,94	3,54	2,43	3,50
12	Прореагировало н-C_{13}		–	0,12	0,21	0,27	0,10	0,21
13	Прореагировало н-C_{15}		–	0,11	0,19	0,28	0,09	0,23
	Образовалось н-C_{14}:							
14	всего		–	2,34	3,34	4,09	2,62	3,94
15	за счет диспропорционирования (14)–(11)		–	0,24	0,40	0,55	0,19	0,44
16	за счет изомеризации (14)–(15)		–	2,10	2,94	3,54	2,43	3,50

Окончание табл. 3

№ п/п	Углеводороды (в порядке выхода на хроматограмме)	Молекулярная масса	Начальный состав	После воздействия единичного импульса кавитации при давлении сжатия, МПа				
				20 (сред.)	40	50	40	60
				При начальной температуре, °С				
				15	13		25	
Степень превращения изоалканов, % мол.								
*n** = 7	Тридекан, 6-метил			13,2	19,7	27,6	13,2	27,6
n = 6	Тридекан, 5-метил			27,2	38,3	50,6	32,1	38,3
n = 5	Тридекан, 4-метил			16,2	22,1	30,5	18,4	29,4
n = 3	Тридекан, 2-метил			17,6	26,6	31,4	20,9	30,8
n = 4	Тридекан, 3-метил			20,5	27,0	32,5	23,6	32,5

* *n* – число атомов углерода в промежуточном циклическом комплексе.

Однако при давлении сжатия 40 МПа при увеличении начальной температуры углеводородов с 13 до 25 °С появляется тенденция к снижению степени превращения реагентов в реакциях изомеризации и диспропорционирования.

Для оценки уровня энергетических затрат на изомеризацию монометилтридеканов в н-тридекан примем во внимание, что изомеризация н-алканов в разветвленные структуры идет с выделением 6–8 кДж/моль [16]. Надо полагать, что обратный процесс потребует затрат энергии такого же уровня. Нетрудно подсчитать, что для образования $3{,}5\times10^{-3}$ молей н-тетрадекана за счет единичного импульса кавитации в ДА-1 в экспериментах с давлением сжатия 50–60 МПа (см. табл. 3) потребовалось 21–28 Дж.

Степень превращения индивидуальных метилтридеканов, как это видно из табл. 3, зависит от положения в молекуле метильной группы. Исходя из этого, можно предположить, что в данном случае изомеризация является внутримолекулярной реакцией, протекающей через промежуточные циклические комплексы. Возможность изомеризации радикалов через промежуточные циклические комплексы рассмотрена в [20] на примере термического разложения высших алканов, где вероятность образования комплексов с разным числом атомов углерода в цикле поставлена в зависимость от энергии напряжения цикла.

О взаимосвязи между способностью к образованию и раскрытию циклов, с одной стороны, и их напряжением – с другой, накоплен достаточно большой объем информации (см. [21] и цитируемые источники). Напряжение циклических углеводородов, рассчитанное при точном измерении теплоты их сгорания, характеризуется показателем "напряженность" (N):

$$N = n\Delta n,$$

где n – число атомов углерода в цикле; Δn – разница между теплотой сгорания (в газообразном состоянии) на одну CH_2-группу данного углеводорода и ненапряженного циклогексана, ккал/моль.

Значения N для трех-, четырех-, пяти-, шести- и семичленного циклов составили соответственно 27,6; 26,0; 6,5; 0; и 6,3 ккал/моль [21]. В соответствии с этими значениями N вероятность внутримолекулярной изомеризации вторичных радикалов после воздействия кавитации в ДА-1 в зависимости от положения метильной группы должна выстраиваться в следующий ряд:

$$\text{5-метил} > \text{6-метил} > \text{4-метил} > \\ > \text{3-метил} > \text{2-метил}. \quad (1)$$

Из табл. 3 видно, что с наибольшей скоростью произошла, как и следовало ожидать, изомеризация 5-метилтридекана; 5,1-изомеризация осуществляется через ненапряженный шестичленный цикл. Однако скорость изомеризации других разветвленных тетрадеканов в зависимости от положения метильной группы убывает в иной последовательности:

$$\text{5-метил} > \text{3-метил} > \text{2-метил} > \\ > \text{4-метил} > \text{6-метил}. \quad (2)$$

Различие между рядами (1) и (2) может быть объяснено, если принять во внимание некоторые положения, изложенные в [21, стр. 495–498]. Во-первых, отмечено, что возможность образования циклических структур определяется не только термодинамическими факторами. Во-вторых, циклизация идет легче, если образуется ненапряженный цикл или ациклическое соединение приняло форму, удобную для циклизации, т.е. такую, в которой реагирующие группы будут сближены. Отмечена также роль статистических законов, один из которых заключается в том, что необходимая форма появляется тем реже, чем длиннее, подвижнее цепь между двумя концевыми группами. Поскольку в нашем случае длина цепи между двумя концевыми группами в молекулах изо-

алканов одинакова, действие законов статистики, по нашему мнению, связано с концентрацией каждого из монометилтридеканов в исходной смеси. Тогда следует ожидать, что необходимая для циклизации форма ациклического соединения появляется тем реже, чем ниже его концентрация, что мы реально и наблюдаем (см. табл. 3).

Концентрации монометилтридеканов, изомеризация которых связана с образованием напряженных циклов, снижается в ряду:

3-метил > 2-метил > 4-метил > 6-метил, (3)

совпадая с последовательностью ряда (2).

В литературе [22] рассматривается и иная возможность взаимного превращения алкильных радикалов – бимолекулярная изомеризация типа:

$$\text{изо}-\dot{C}_nH_{2n+1} + \text{н}-\dot{C}_nH_{2n+2} \rightarrow \rightarrow \dot{C}_nH_{2n+2} + \text{н}-\dot{C}_nH_{2n-1}. \quad (\text{а})$$

Роль этой реакции тем выше, чем ниже вероятность конкурирующей реакции:

$$\text{изо}-\dot{C}_nH_{2n+1} \rightarrow \dot{C}_nH_{2n} + \dot{H}. \quad (\text{б})$$

Так как в смеси углеводородов C_{13}–C_{15} после кавитационного воздействия непредельные соединения не обнаружены, то бимолекулярная изомеризация может быть принята во внимание.

Обе реакции (а) и (б) становятся значимыми при давлениях выше 10 МПа (в зоне реакции), а с повышением температуры их роль снижается. Бимолекулярная изомеризация при воздействии импульса кавитации в смеси углеводородов C_{13}–C_{15} происходит, вероятно, по следующей схеме:

$$\text{изо}-\dot{C}_{14}H_{30} \rightarrow \text{изо}-\dot{C}_{13}H_{27} + \dot{C}H_3$$
$$\text{изо}-\dot{C}_{13}H_{27} + \text{н}-C_{13}H_{28} \rightarrow \text{н}-\dot{C}_{13}H_{27} + \text{н}-C_{13}H_{28}$$
$$\text{н}-\dot{C}_{13}H_{27} \rightarrow \text{изо}-\dot{C}_{13}H_{27} + \dot{C}H_3$$

$$\text{изо}-C_{14}H_{30} \rightarrow \text{н}-C_{14}H_{30}.$$

Высокая концентрация в смеси н-$C_{14}H_{30}$, как нам представляется, снижает конкурентную способность бимолекулярной изомеризации в сравнении с внутримолекулярной реакцией.

Взаимодействие н-алканов C_{13} и C_{15} произошло без изомеризации с образованием только н-тетрадекана, вероятно, по механизму "конденсация-деление" [17]:

$$mC_{13} + mC_{15} \rightarrow [mC_{28}] \rightarrow 2mC_{14}.$$

Значения m в уравнении последней реакции равно 1/2 молей н-тетрадекана, образовавшегося за счет диспропорционирования (см. табл. 3 поз. 15), а погрешность этой величины в экспериментах со статистически подтвержденной реакцией диспропорционирования (см. табл. 2) лежит в пределах 1,8–5,3 % отн. (сравнить в табл. 3 значения поз. 12, 13 и 15).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при воздействии единичного импульса кавитации на смесь алканов C_{13}–C_{15} в продуктах реакции не появились какие-либо соединения с числом атомов углерода менее тринадцати, т.е. крекинг не происходил. За счет реакций изомеризации и диспропорционирования примесных компонентов смеси (монометилтридеканов, н-тридекана и н-пентадекана) увеличилась концентрация н-тетрадекана.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Евдокимова Н.Г., Гуреев Ал.А., Косяков С.В., Данюшевский В.С.** // ХТТМ. 1992. № 1. С. 26.
2. **Кладов А.Ф.** Пат. 2078116 РФ // Б.И. 1997. № 2. С. 17.
3. **Дубинская А.М.** // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 708.
4. **Быков И.Н.** Пат. 2149886 РФ // Б.И. 1999. № 15. С. 8.
5. **Промтов М.А.** Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. М.: Машиностроение, 2001. 206 с.
6. **Днепровский К.С.** Автореферат дис. канд. тех. наук. Томск. 2003. 24 с.
7. **Бадамдорж Даваацэрэн.** Автореферат дис. канд. тех. наук. Томск. 2008. 22 с.
8. **Кнепп Р., Дейли Дж., Хеммит Ф.** Кавитация. М.: Мир. 1974. 668 с.
9. **Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С.** // ХТТМ. 2007. № 6. С. 41.
10. **Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С.** // ХТТМ. 2008. № 4. С. 41.
11. **Воробьев С.И., Торховский В.Н., Туторский И.А., Казмалы Н.К.** // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 77.
12. **Смородов Е.А., Галиахметов Р.Н., Ильгамов М.А.** Физика и химия кавитации. М.: Наука. 2008. 228 с.
13. **Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С., Берлизова Ю.Ю.** // ХТТМ. 2009. № 2. С. 47.
14. **Рузинов Л.П.** Статистические методы оптимизации химических процессов. М.: Химия. 1972. 200 с.
15. **Бурсиан Н.Р., Коган С.Б.** // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 3. С. 451.
16. **Магарил Р.З.** Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: Химия. 1976. 312 с.
17. **Цыбулевский А.М., Пак П.М., Бережная В.И.** // ХТТМ. 1980. № 12. С. 10.
18. **Белоусов А.И., Бушуева Е.М.** // ХТТМ. 1987. № 1. С. 26.
19. **Физико-химические** свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения) / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гостоптехиздат. 1960. 412 с.
20. **Kossiakoff A., Rice** // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 4. P. 590.
21. **Гольдфарб Я.Л., Беленький Л.И.** // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 4. С. 470.
22. **Ямпольский Ю.П.** Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М.: Химия. 1990. 216 с.

СИНТЕЗ N-(ДИ) МЕТИЛМОРФОЛИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ МАСЛЯНОГО ДИСТИЛЛЯТА

Г.Р. Азизбейли, Р.В. Алиева, Т.А. Мамедова, С.Ф. Ахмедбекова, А.Г. Азизов,
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку,
В.Ф. Третьяков, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

В статье приведены результаты по синтезу новых ионных жидкостных солей на основе производных морфолина и проведение ими процессов экстракции масляного дистиллята обычным перемешиванием и кавитационным воздействием.

Ключевые слова: ионные жидкости солей, морфолин, масляный дистиллят.

SYNTHESIS OF N-(DI) METHYLMORPHOLINEMETHYLSULPHATE IONIC LIQUIDS AND STUDY THEM AS EXTRACTION OF OIL DISTILLATE

Azizbeyli Hamid, Aliyeva Reyhan Veli gyzy, Mamedova Tarana Aslan kyzy, Ahmedbekova Saida Fouad gyzy, Azizov Akif Hamid oglu, Institute of Petrochemical Processes of ANAS, Baku, PhD. Technical. Science
V.F. Tretyakov, head of the TNHS and IZHT Department, the MITHT after named M.V. Lomonosov

Our goal the synthesis new ionic liquid salts of morpholine derivatives and conducting their processes of extraction of oil distillate conventional mixing and cavitations effects.

Keywords: ionic liquid salts, morpholine, oil distillate.

В последнее время в связи с отрицательным влиянием традиционных растворителей на окружающую среду в качестве альтернативы были предложены ионные жидкости (ИЖ) [1]. Широкий интерес к ИЖ обусловлен комплексом присущих им свойств: жидкое состояние в основном при комнатной температуре, негорючесть, практическое отсутствие парового давления, термическая стабильность, возможность рециркуляции и т.д. Экологически приемлемые ИЖ широко используются в качестве растворителей в органическом и нефтехимическом синтезе, в различных процессах экстракции, в электрохимическом и металлокомплексном катализе в качестве растворителей, экстрагентов, катализаторов и модификаторов [2–12].

В ИНХП НАНА тоже проводятся научно-исследовательские работы по синтезу ИЖ и испытанию их в различных процессах, в том числе в селективной очистке различных нефтяных фракций от ароматических и сернистых соединений [13]. В результате проведенных исследований на основе некоторых органических кислот – муравьиной, уксусной и бензойной кислот и аминов – анилина, морфолина, пиперидина, пиридина и ди-, триэтиламина были синтезированы "аромафильные" ИЖ соли и установлена их экстрагирующая способность для различных нефтяных фракций. Было показано, что при изменении состава ИЖ солей и их мольного соотношения к взятому сырью, условий экстракции можно управлять селективностью процесса.

В представленной работе даны результаты по синтезу новых ИЖ на основе метилсульфатных солей N-(ди)метилморфолина и экстракции ими фракции масляного дистиллята (ФМД) при различных условиях, в том числе кавитационных.

1. Экспериментальная часть

Для очистки был выбран масляный дистиллят (н.к. 243 ° С-к.к.421 °С); ρ_4^{20} – 873,4; V_{50} – 7,9; $T_{воспламенение}$ – 137 °С; $T_{застывание}$ – (–20) °С; n_d^{20} – 1,4895; кислотное число – 0,9 мг КОН/гр.

1.1. Синтез ИЖ солей

Реакцией взаимодействия диметилсульфата с различными производными морфолина в мольном соотношении 1:1, в интервале температур –5÷0 °С были синтезированы соли – N-метилморфолинийметилсульфат (ИЖ-1) и N–N-диметилморфолинийметилсульфат (ИЖ-2), которые после фильтрования были высушены под вакуумом, при 20 °С

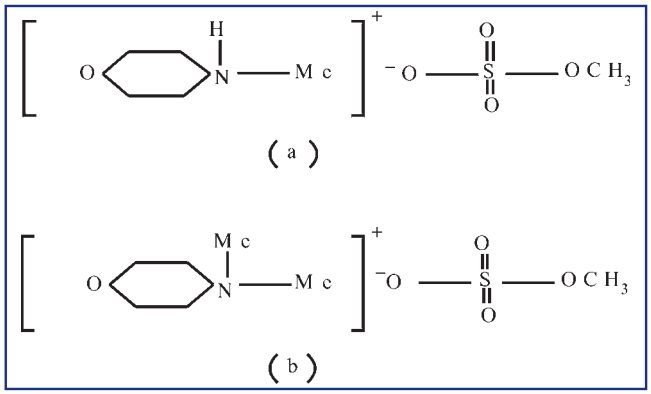


Схема 1. а) ИЖ-1; б) ИЖ-2

(см. схему).

С помощью прибора "Тераометр Е613" при температуре 23 °С измерялась электропроводимость синтезированных ИЖ солей и для ИЖ-1 и ИЖ-2 составила соответственно $3{,}24 \cdot 10^3$ и $2{,}52 \cdot 10^4$ Ом·м.

С помощью прибора "Боэтиус" была установлена температура плавления ($T_{пл}$): для ИЖ-1 30 °С и ИЖ-2 95 °С.

1.2. Проведение процесса экстракции

Процессы экстракции ФМД с ИЖ солями проводились при различных условиях, в том числе обычным перемешиванием и кавитационным воздействием.

При обычном перемешивании экстракция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником, в течение 1 часа, при температуре 45–60 °С, весовое соотношение ФМД к ИЖ 85 % водному раствору составляло 1:1. После завершения процесса вся масса переводилась в делительную воронку и рафинат отделялся от экстракта расслоением.

Кавитационное перемешивание осуществлялось в кавитаторе из нержавеющей стали объемом 300 мл, помещенный в статор электродвигателя (380 В, 50 Гц). В качестве ферромагнитных неравноосных частиц были использованы кусочки проволоки из нержавеющей стали длиной 0,9–1,2 см общим весом 96 г. Реактор заполнялся расчетным количеством ФМД и 85 % водным раствором ИЖ, после чего в течение 2 мин в присутствии ферромагнитных частиц подвергался воздействию электромагнитного поля, создаваемого статором электродвигателя. Температура реакционной среды на этом этапе исследований поднималась до 28–60 °С. После завершения процесса вся масса также переводилась в делительную воронку и рафинат отделялся от экстракта расслоением.

1.3. Методы анализа

Исходный МД и полученные рафинатные и экстрактные фазы были анализированы методом ИК- и ЯМР спектроскопии.

ИК спектры исследуемых продуктов регистрировали на спектрофотометре ИК-Фуре марка. Отнесение полос полученных спектров проводили, как описано в [14], спектральные коэффициенты вычисляли по [15]. Содержание (в %) парафиновых, нафтеновых и ароматических структур рассчитывали по методике [16].

ПМР-спектры исследуемых продуктов снимались на спектрометре "Bruker 300" (Германия) при рабочей частоте 300 мГц, в качестве растворителя был выбран четыреххлористый углерод.

Показатели преломления были измерены при помощи рефрактометра Portable Sugar/Brix Refractometer 0 to 80 % 300003.

2. Обсуждение результатов

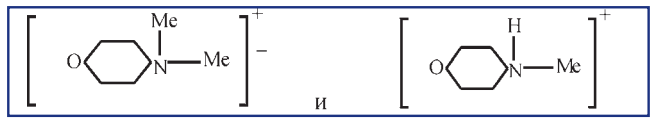
Как было отмечено выше, синтезированные ИЖ соли на основе различных кислот и аминов, в том числе муравьиной кислоты и морфолина, обладают хорошими экстрагирующими способностями для различных нефтяных фракций и особенно для масляных дистиллятов [17]. Также известно, что различные соединения морфолина (N-формилморфолин, N-ацетилоксазолидон, N-метил-3-морфолинон) применяются как селективные экстрагенты нефтяных фракций в различных промышленных процессах ("Formex", "Morphylane", "Aromex", "Octenar", "Morphysorb") [18].

Целью представленной работы является синтез новых ИЖ солей, на основе производных морфолина, состоящих из метилсульфатного аниона, испытание их в качестве экстрагентов ароматических углеводородов масляного дистиллята в различных экстракционных условиях. Известно, что на эффективность процессов жидкостной экстракции оказывает существенную роль скорость перемешивания компонентов. В последние годы ведутся интенсивные работы по проведению экстракционных процессов (нано)аэрозольными, (нано)мембранными и т.д. методами [Акиф м. литература]. Очевидно, что к перспективным направлениям в создании нетрадиционных и интенсификации существующих технологий относится использование различных физических методов воздействия на химико-технологические процессы. В результате такого воздействия могут реализоваться физические и химические процессы, которые в обычных условиях трудно или невозможно осуществить. Для увеличения эффективности процессов экстракции нами проведена экстракция масляного дистиллята с новыми ИЖ солями при магнитно-импульсном кавитационном (МИК) воздействии.

Само явление кавитации – это образование в капельной жидкости полостей, заполненных газом, паром или их смесью (так называемых кавитационных пузырьков, или каверн). Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление в жидкости становится ниже некоторого критического значения. Это может происходить при увеличении ее скорости (гидродинамическая кавитация); при прохождении (акустическая кавитация); при воздействии интенсивного лазерного импульса (оптическая кавитация), при прохождении электромагнитного поля (магнитно-импульсная кавитация) [19–22].

Ниже приведены результаты по экстракции ФМД с ИЖ солями при обычных условиях и под воздействием МИК.

ИК спектры ИЖ-1 и ИЖ-2 представлены на рис. 1 и идентифицированы по [14].



В ИК-спектрах ИЖ-1 и ИЖ-2 полосы поглощения, наблюдаемые в областях 3300–3030 см$^{-1}$, характерные для в четвертичных солей аммония, принадлежат катионам. В ИК-спектрах ИЖ солей наблюдаемые полосы поглощения в областях 1308 см$^{-1}$ и 1311 см$^{-1}$ свидетельствуют о наличии аниона $[-SO_4CH_3]^-$. Полоса поглощения в области 900 sm^{-1} также указывает на S–O связь.

При обычном интенсивном перемешивании ФМД с ИЖ солями, взятыми в весовом соотношении 1:1, проводимой при температуре 45–50 °С, в течение 1 часа выход рафинатной фазы составляет 90 %. В случае применения ИЖ-1 показатель преломления рафинатной фазы составляет 1,4890, а в случае ИЖ-2 – 1,4850.

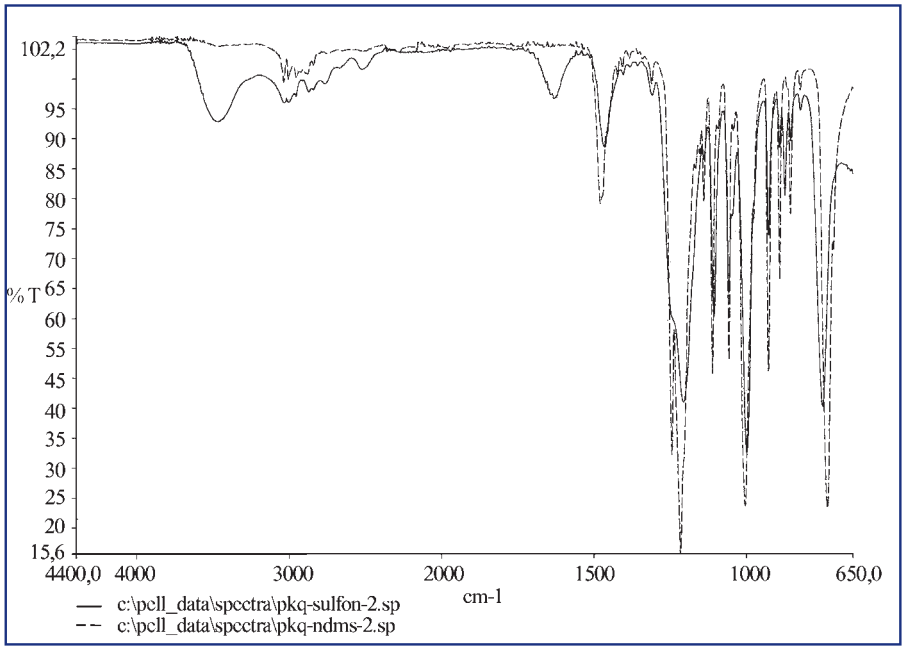


Рис. 1. *ИК-спектры:*
—— ИЖ-1; ····· ИЖ-2

Сняты ИК-спектры ФМД и рафинатов полученных обычным перемешиванием. В ИК спектре ФМД наблюдаются полосы поглощения при 720 см$^{-1}$, ответственные за маятниковые колебания метиленовой группы (CH_2), а также – полосы деформационных при 1380 см$^{-1}$ и валентных колебаний при 2860, 2960 см$^{-1}$, характерных для метильных групп (CH_3). Полосы поглощения деформационных при 1470 см$^{-1}$ и валентных колебаний при 2840, 2920 см$^{-1}$, соответствуют метиленовым группам (CH_2). Кроме перечислен-

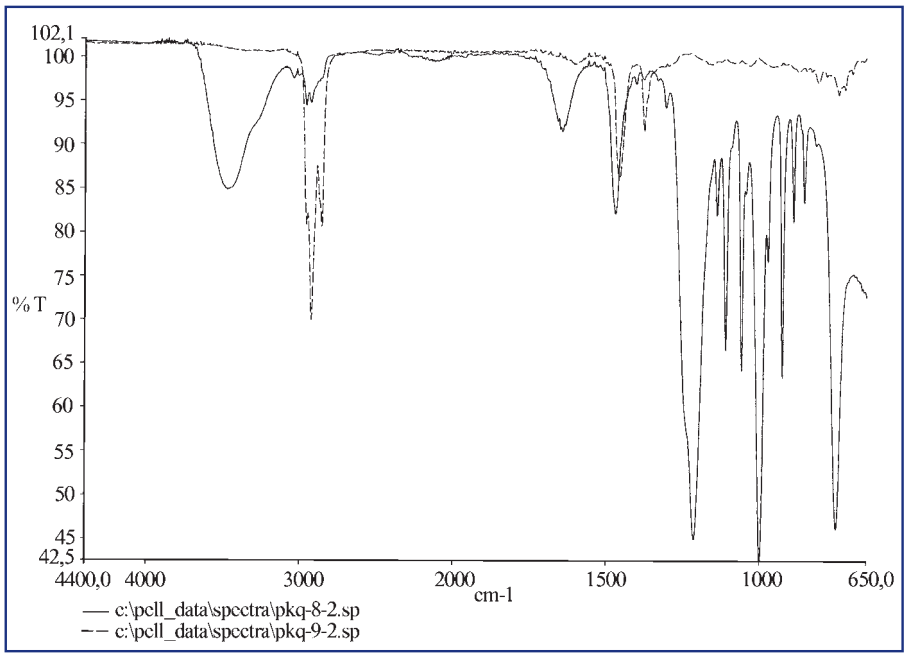


Рис. 2. *ИК-спектры:*
—— рафината и ····· экстракта, полученного от ФМД и ИЖ-1

ных полос поглощения в спектре имеются полосы деформационных при 1310 см$^{-1}$ и валентных при 2890 см$^{-1}$ колебаний, характерных для метиновой группы (CH). В спектре присутствует полоса поглощения при 1455 см$^{-1}$, ответственная за алифатическую метильную группу (CH_2), находящейся по соседству с бензольным кольцом. А также в спектре наблюдаются полосы поглощения вне плоскостных (710, 755, 775, 820 см$^{-1}$) и плоскостных (1050 см$^{-1}$) деформационных колебаний C–H связи, характерных для монозамещенного бензольного кольца. Полосы поглощения с максимумами при 1510, 1580 см$^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям бензольного кольца, а при 1610 см$^{-1}$ – C=C связи ароматического кольца. В спектре имеются полосы с максимумами при 980 и 1020 см$^{-1}$, ответственные за углеводородный скелет нафтенов. Кроме того, наблюдаются полосы поглощения симметричных при 1170 см$^{-1}$ и асимметричных при 1220, 1290 см$^{-1}$ валентных колебаний, соответствующих C–O-группам. Полоса поглощения при 1715 см$^{-1}$ соответствует карбонильной группе (C=O).

ИК-спектры рафинатной фазы и экстракта полученных обычным перемешиванием ФМД с ИЖ 1 даны на рис. 2 и рис. 3.

Было установлено, что в ИК спектрах исходного ФМД и полученных рафинатных фазах имеются некоторые различия в ряде полос поглощения, так как в спектрах рафинатов отсутствуют полосы поглощения кислородсодержащих групп, которые наблюдаются в ФМД при 1170, 1220 и 1290 см$^{-1}$ областях. Соответствующая насыщенным углеводородам полоса поглощения в области 2850 см$^{-1}$ –CH_2–, в ФМД и рафинатных фазах наблюдается с высокой интенсивностью. Однако в ИЖ и экстрактных фазах наблюдается с низкой почти не учитываемой интенсивностью. Это свидетельствует о том, что углеводороды парафинового типа не поглощаются или поглощаются незна-

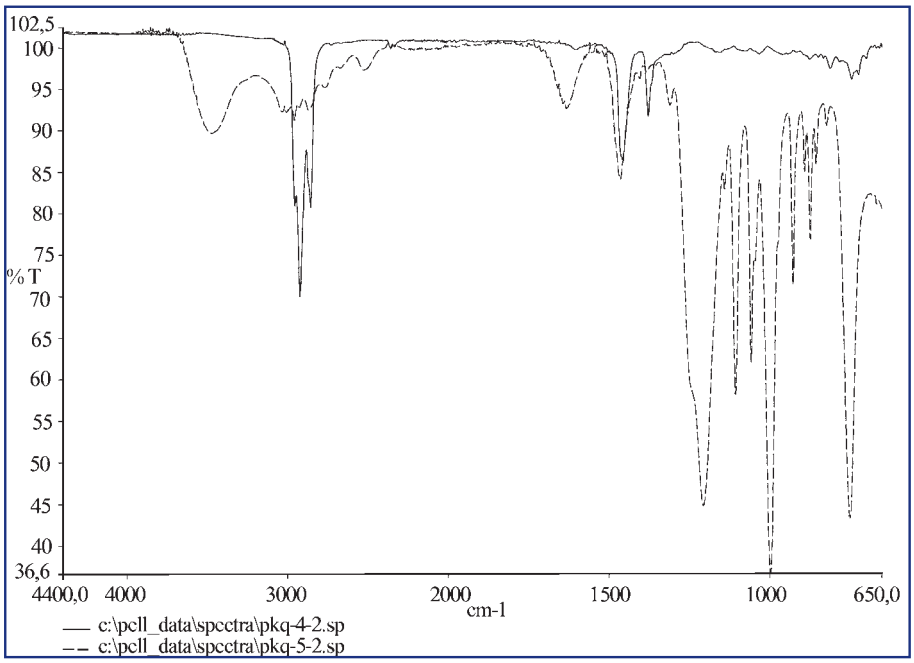


Рис. 3. *ИК-спектры:*
—— *рафината и* ····· *экстракта, полученного от ФМД и ИЖ-2*

Таблица 1

Оптические плотности полос поглощения и спектральные коэффициенты ФМД и рафинатах, полученных обычным перемешиванием

Образцы	D_{720}	D_{750}	D_{980}	D_{1610}	D_{1715}	K	K_1	K_2
ФМД	0,2419	0,3195	0,1372	0,1372	0,2264	1,65	0,57	1,32
Рафинат от ИЖ-1	0,2278	0,3100	0,1220	0,1220	–	–	0,54	1,36
Рафинат от ИЖ-2	0,2131	0,2923	0,1162	0,1104	–	–	0,52	1,37

Примечание: K – коэффициент окисленности (D_{1715}/D_{1610}), K_1 – коэффициент ароматичности (D_{1610}/D_{720}), K_2 – коэффициент поглощения полициклических аренов и н-алканов (D_{750}/D_{720}).

чительно экстрагентом. В области 1610 см$^{-1}$, принадлежащем –C=C– связям бензольного кольца, наблюдалось уменьшение интенсивности. Для рафинатов этот показатель составлял D = = 0,1104 – 0,1220, против D = 0,1372 для исходного ФМД.

Были рассчитаны оптические плотности полос поглощений характеризующих колебательные движения связей в ФМД и рафинатных фаз на основании интенсивности основных пиков, наблюдаемых в области 700–1800 см$^{-1}$. Оптические плотности и спектральные коэффициенты представлены в табл. 1.

Содержание парафиновых, нафтеновых и ароматических структур исследуемых образцов дано в табл. 2.

Как видно (табл. 1 и 2), синтезированные ИЖ соли при обычном перемешивании имеют очень низкую избирательность к ароматическим углеводородам, содержащимся в ФМД.

Таблица 2

Содержание углеводородных структур в ФМД и рафинатах, полученных обычным перемешиванием

Наименование	Содержание структур, %		
	Парафиновые	Нафтеновые	Ароматические
ФМД	38,44	39,76	21,80
Рафинат от ИЖ-1	40,29	38,13	21,58
Рафинат от ИЖ-2	39,14	40,58	20,28

С целью увеличения эффективности процесса, экстракцию проводили под воздействием МИК. Для этого была выбрана ИЖ-2 соль и приготовлен ее 85 % водный раствор. При этом, весовое соотношение ФМД к ИЖ-2 составлял 1:1. В течение 1 минуты выход рафинатной фазы составляет 95 % и показатель преломления рафинатной фазы – 1,4830. До проведения процесса экстракции ФМД подвергали (без добавления ИЖ-2) в течение 1 минуты воздействию МИК. С целью выяснения изменений по составу был снят его ИК-спектр. ИК спектры ФМД и ФМД после воздействия МИК сопоставимы. Однако на спектрах ФМД после воздействия МИК имеются ряд отличий, связанных с изменениями интенсивности сигналов некоторых связей. Отметим, что сигнал при 1715 см$^{-1}$ является объективным критерием, отражающим содержание карбонилсодержащих соединений.

На основании ИК спектроскопического анализа ФМД и рафинатов, полученных под воздействием МИК, по интенсивности основных сигналов в области 700–1800 см$^{-1}$ вычисляли оптические плотности (D), характеризующие колебательные движения некоторых связей, а также спектральные коэффициенты. Полученные результаты представлены в табл. 3. Содержание парафиновых, нафтеновых и ароматических структур исследуемых объектов дано в табл. 4.

ИК спектроскопическим анализом показано, что процесс очистки ФМД ионными жидкостями сопровождается изменением спектральных коэффициентов. При очистке снижаются коэффициенты K_1, K_2, что связано с увеличением алифатичности, а именно количества CH_2 групп при 720 см$^{-1}$. Таким образом, в процессе очистки ФМД ионными жидкостями происходит уменьшение содержа-

Таблица 3

Оптические плотности полос поглощения и спектральные коэффициенты ФМД и рафината, полученного под воздействием МИК

Образцы	D_{720}	D_{750}	D_{980}	D_{1610}	D_{1715}	K	K_1	K_2
ФМД	0,2419	0,3195	0,1372	0,1372	0,2264	1,65	0,57	1,32
ФМД после воздействия МИК	0,2752	0,3100	0,1220	0,1220	0,1339	1,1	0,5	1,00
Рафинат от ИЖ-2	0,2837	0,2278	0,1220	0,1104	–	–	0,4	0,8

Таблица 4

Углеводородный состав ФМД и рафината, полученного после воздействия МИК

Наименование	Содержание структур, %		
	Парафиновые	Нафтеновые	Ароматические
ФМД	38,44	39,76	21,80
ФМД после воздействия МИК	43,70	36,93	19,37
Рафинат от ИЖ-2	42,04	41,6	16,36

ния (%) ароматических и увеличение – парафиновых и нафтеновых углеводородов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Azizov A.H.** / Processes of petrochemistry and oil refining. 2002. № 1 (9). P. 6.

2. **United** States Patent Application 20090326228 Vaultier; Michel; et al Compositions containing ionic liquids and their uses, in particular in organic synthesis. December 31, 2009.

3. **United** States Patent Application 20100051509 Martinez Palou; Rafael; et al. Halogen-free ionic liquids in naphtha desulfurization and their recovery March 4, 2010.

4. **United** States Patent Application 20110020509 Kalb; Roland Use Of Magnetic, Ionic Liquids As An Extraction Agent January 27, 2011.

5. **Mark Shiflett** DuPont Central Research and Development, Wilmington, DE and A. Yokozeki, DuPont Fluoroproducts, Wilmington, DE. Separation of CO2 and H2S Using Room-Temperature Ionic Liquid. 2010.

6. **Shih-Yuan Lu** and Shu-Yuan Ku, Hsin-Chu Inexpensive Room Temperature Ionic Liquids for Low Volatility Electrolytes of Dye-Sensitized Solar Cells November 10, 2010.

7. **Egorov V.M., Djigailo D.I., Sviridov V.V., Torocheshnikova I.I., Pletnev I.V.** Extraction of metal ions by ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate. International Conference "Green Solvents for Processes", Friedrichshafen, Germany, 2006. Book of Abstracts. P. 122.

8. **Egorov V.M., Kalinin L.A., Khrenova M.G., Smirnova S.V., Pletnev I.V.** Quaternary ammonium based ionic liquids as extraction solvents. 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), Yokohama, Japan, 2007. Book of abstracts. P. 351.

9. **Егоров В.М., Калинин Л.А., Мухамедзянова Д.Ф., Смирнова СВ., Плетнев И.В.** Экстракция фенолов и аминов в новые ионные жидкости на основе катионов четвертичного аммония. II Всероссийская конференция по аналитической химии с международным участием "Аналитика России", Краснодар, 2007. Материалы. С. 205.

10. **Aikaterini Tsoutsoura and Paschalis Alexandridis**, Department of Chemical and Biological Engineering, University at Buffalo - The State University of New York (SUNY), Buffalo, NY. Ionic Liquid Solvents for the Structuring of Amphiphilic Block Copolymers. November 9, 2010.

11. **Suojiang Zhang;** China and Xiaomin Liu, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080, P. R. China. Ionic Liquids: From Fundamental Researches to Industrial Applications. November 9, 2010.

12. **Brian A. Rosen, John Haan, Wei Zhu, and Rich Masel** Artificial Photosynthesis: Conversion of CO_2 at Low Temperature and Potential Using Ionic Liquids November 9, 2010.

13. **Исследование** в области нефтепереработки, нефтехимии, металлоорганического и ионно-жидкостного катализа (Сборник труда ИНХП НАНА). Баку-Элм. 2009. 250 с.

14. **Наканиси К.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1985, 210 с.

15. **Богомолов А.И.** Современные методы исследования нефтей. Л., 1984. 472 с.

16. **Томская Л.А., Маркова Н.П.** // Химия и технология топлив и масел, 2008. № 4. С. 50–52.

17. **Гайле А.А., Сомов В.Е., Залищевский Г.Д.** // Селективные растворители разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. Санкт-Петербург. ХИМИЗДАТ, 2008.

18. **Биркгоф Г.,Сарантонелло Э.** Струи, следы и каверны. М., 1964. 267 с.

19. **Ошеровский С. Х.** / Энергетика и электрификация. 1970. № 1. С. 68.

20. **Бергман Л.** Ультразвук и его применение в науке и технике. М., 1956. 315 с.

21. **Рой Н.А.** / Акустический журнал, 1957, Т. 3, в. 1, С. 3.

УДК 621.593

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ГАЗОВЫХ ТОПЛИВ ИЗ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗА

Е.И. Сухин, Национальное агентство Украины по вопросам обеспечения эффективности использования энергоресурсов,
А.И. Пятничко, Т.К. Крушневич, Институт газа НАН Украины,
Г.К. Лавренченко, А.В. Копытин, Украинская ассоциация производителей технических газов "УА–СИГМА"

Низкокалорийное энергетическое сырье может использоваться для производства генераторного газа. Описывается структура созданной для этой цели установки. Получаемый газ содержит CH_4, C_nH_m, H_2, CO, CO_2 и N_2. Для извлечения из него углеводородов разработаны две установки: одна может производить жидкие метан и этан, а другая – жидкую метаноэтановую фракцию. На их основе можно создавать автономно действующие комплексы. Для обеспечения их энергией предлагается использовать когенерационные установки, работающие на сбросных потоках газа (H_2, CO и N_2). При потреблении 1000 нм^3/ч (933 кг/ч) генераторного газа комплекс может производить 113 кг/ч жидкого CH_4, 31 кг/ч жидкого C_2H_6, 195 кг/ч жидкого низкотемпературного CO_2 и 330 кВт электрической мощности. В случае производства газообразной метаноэтановой смеси при давлении 22 МПа, которая как моторное топливо может применяться для заправки баллонов, затраты снижаются более чем в 1,5 раза.

Ключевые слова: генераторный газ, метан, этан, водород, оксид углерода, диоксид углерода, очистка, осушка, абсорбция, адсорбция, ректификация, когенерация.

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL COMPLEXES FOR MANUFACTURE MOTOR GAS FUELS FROM GENERATING GAS

E.I. Suhin, National Agency for Efficient Use of Energy Resources,
A.I. Pyatnichko, T.K. Krushnevich, Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine,
G.K. Lavrenchenko, A.V. Kopytin, Ukrainian Association of Industrial Gases Manufacturers "UA–SIGMA"

Low-calorie power raw material can be used for manufacture of generating gas. The structure of the installation created for this purpose is described. Generating gas contains CH_4, C_nH_m, H_2, CO, CO_2 and N_2. For extraction from it hydrocarbons two installations are developed: one can make liquid methane and ethane, and another – liquid methane-ethane fraction. On their basis it is possible to create independently working complexes. For maintenance with their energy it is offered to use co-generation installations working on a waste stream of gas (H_2, CO and N_2). At consumption 1000 nm^3/h (933 kg/h) synthesis-gas a complex can made 113 kg/h liquid CH_4, 31 kg/h liquid C_2H_6, 195 kg/h liquid low-temperature CO_2 and 330 kW of electric capacity. In case of manufacture gaseous methane-ethane mixes at pressure 22 MPa which as motor fuel is used for refuelling cylinders, expenses are reduced more than in 1,5 times.

Keywords: generating gas, methane, ethane, hydrogen, oxide carbon, dioxide carbon, clearing, dehydration, absorption, adsorption, rectification, co-generation.

1. Введение

В последние годы серьезное внимание уделяется диверсификации энергообеспечения. Один из путей решения этой проблемы – использование возобновляемых источников энергии. Успехи некоторых государств в этом направлении таковы, что не могут не впечатлять. Например, потенциал таких источников задействован в Норвегии на 99 %, в Швеции – 77 %. В Украине же – всего на 3 % и то за счет вклада в этот скромный показатель гидроэнергетики [1]. В связи с этим в Украине необходимо осваивать и другие нетрадиционные источники энергии.

В качестве альтернативного энергообеспечения может рассматриваться производство генераторного газа. Его можно вырабатывать из такого низкока-

лорийного энергетического сырья, как отходы переработки древесины, сельскохозяйственной продукции и др. После газификации (пиролиза) этого сырья получается генераторный газ – эффективный энергоноситель.

В общем случае установка для его производства представляет собой комплекс технологического оборудования, в состав которого входят следующие основные элементы:

• Блок приема, подготовки и подачи сырья. Перед загрузкой блока происходит его взвешивание. Предварительно определяются его физические характеристики, такие как влажность, гранулометрический состав, зольность. В блоке создается запас сырья, которое в случае необходимости просушивается до относительной влажности не более 15 %.

• Блок газификации сырья, в котором производится генераторный газ, его охлаждение, очистка и подача в следующий блок.

• Блок подачи генераторного газа в объеме 10–15 % в газораспределительные трубопроводы согласно разработанным техническим условиям [3] либо в автономные энергогенерирующие установки.

• Блок автоматизации и коммерческого учета, с помощью которого осуществляется управление комплексом.

Технология газификации и конструкции нескольких установок разработаны "Специальным КБ Сухина" (г. Киев). Анализ вырабатываемого установкой газа показал, что его калорийность (теплотворная способность) оказывается невысокой. В связи с этим предложены два способа его использования: для организации газификации различных объектов, в процессе которых к генераторному газу будут добавляться некоторые объемы природного газа; для производства газового компримированного или сжиженного моторного топлива.

В настоящей статье основное внимание будет уделено освещению второго из указанных способов.

2. Технология производства генераторного газа

Остановимся на рассмотрении технологических особенностей производства генераторного газа.

На рис. 1 изображена укрупненная технологическая схема установки газификации, которая включает в себя непосредственно реактор и вспомогательное оборудование. Внешние виды установки приведены на рис. 2.

Исходное сырье из бункера *1* с помощью механизма перемещения *15* подается в реактор *2*, в котором происходит его термическое разложение с выделением горючего газа. Появляющийся в реакторе углеродный остаток непрерывно удаляется в сборник *11* для отгрузки потребителю или перегрузки в бункер *12* для использования в качестве топлива. Произведенный горючий газ после реактора *2* собирается в коллекторе *14* и подается в систему его очистки и охлаждения. В тех случаях, когда нет необходимости в его очистке, он в горячем состоянии транспортируется при помощи высокотемпературного эксгаустера *3* к потребителю газа.

Горючий газ в системе очистки и охлаждения проходит вначале первичное охлаждение и очистку от смолы в холодильнике *7*. Потом он подается в дезинтегратор *4* для дополнительной очистки от нее. Далее газ поступает через каплеотделитель *5* в фильтр *6*, где происходит улавливание оставшихся капель смолы. На выходе из системы очистки и ох-

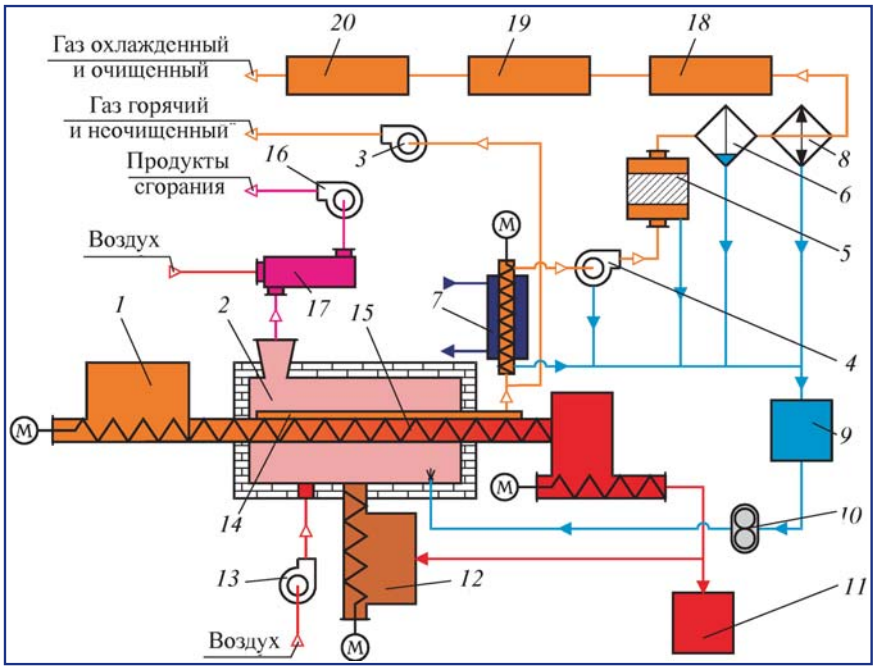


Рис. 1. *Укрупненная технологическая схема установки газификации:*
1 – бункер сырья; *2* – реактор; *3* – эксгаустер; *4* – дезинтегратор; *5* – каплеотделитель; *6* – фильтр; *7*, *8* – охладители газа 1-й и 2-й ступеней; *9* – приемник; *10* – насос; *11* – сборник; *12* – бункер топлива; *13* – вентилятор; *14* – коллектор; *15* – механизм перемещения сырья; *16* – дымосос; *17* – камера смесительная; *18* – фильтр угольный; *19* – осушитель силикагелевый; *20* – фильтр полипропиленовый

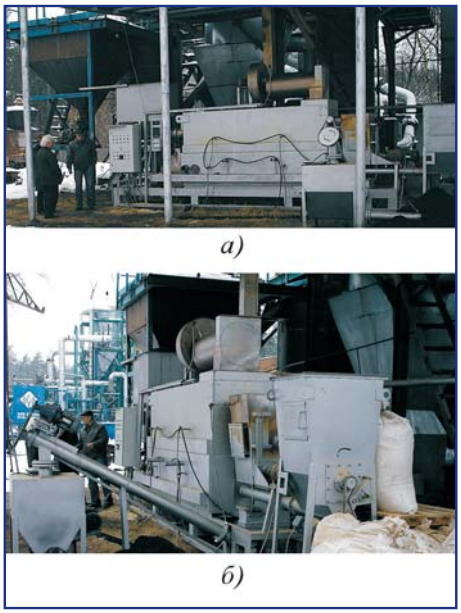


Рис. 2. *Установка для производства генераторного газа:* *а* – вид спереди; *б* – вид сбоку

лаждения газа установлен холодильник конечного охлаждения *8*. Вода для охлаждения газа подается в холодильники газа первой и второй ступеней. Выделившаяся из газа смола и сконденсировавшаяся влага накапливаются в приемнике *9*, откуда насосом *10* подаются в камеру сгорания реактора *2*.

Для поддержания на требуемом уровне температуры процесса термического разложения сырья в камеру сгорания реактора *2* постоянно из бункера *12* подается топливо. Воздух для его сгорания нагнетается вентилятором *13*. Продукты сгорания из камеры реактора *2* поступают в камеру смешения *17* и далее на технологические потребности: подогрев смолы, сушка сырья, разогрев трубопроводов. После этого дымососом *16* они выбрасываются в атмосферу. Для очистки и осушки генераторного газа в установке предусмотрены фильтры угольный *18* и полипропиленовый *20*, а также осушитель селикагелевый *19* [2].

Состав генераторного газа, получаемого газификацией двух видов органического сырья (отходов переработки древесины), приведен в табл. 1.

Теплотворная способность генераторных газов в зависимости от способа газификации находится в пределах 5–17 МДж/м^3.

Разработанная и изготовленная установка имеет хорошие показатели. Производимый в ней газ снизит потребление природного газа в различных хозяйственных секторах. Это уменьшит риски, вызванные возможными перебоями в подаче природного газа или другого топлива. Не менее важным аспектом применения генераторных газов является производство на их основе моторных газовых топлив. Однако низкая калорийность газов, которая в 2...3 раза меньше, чем у природного газа, и наличие в составе диоксида углерода (см. табл. 1) обусловливают необходимость разработки технологий и оборудования для их переработки [4].

Таблица 1

Компонентные составы генераторных газов (% об. в пересчете на сухой газ)

Тип газа	H_2	CH_4	CO	C_nH_m	CO_2	N_2
ГГС-А	19–25	17–21	40–48	5–8	1–13	0–1
ГГС-Б	18–24	16–20	44–50	3–5	9–12	2–4
Примечание: ГГС – газ горючий смесевой [3].						

Проанализируем несколько вариантов технологических комплексов для производства моторных топлив из указанных газов. В них требуется выделять из генераторного газа метан, этан и другие углеводороды в газообразном или жидком состояниях. Желательно, чтобы этот комплекс характеризовался минимальными удельными энергозатратами и допускал его автономную работу.

3. Варианты технологических схем комплекса

3.1. Общая структура

Исходя из назначения той или иной разрабатываемой установки и состава перерабатываемого газа (см. табл. 1), в ее принципиальную схему необходимо включить ряд блоков, в которых будут осуществляться следующие процессы:

- Абсорбционная очистка газа от CO_2 за счет его извлечения при помощи абсорбции-десорбции водным раствором моноэтаноламина или другого абсорбента [5].
- Компримирование очищенного газа до требуемого рабочего давления процесса.
- Осушка и очистка от паров воды и следов CO_2.
- Глубокое охлаждение газа (с использованием холодильного контура или без него).
- Разделение синтез-газа на отдельные углеводороды [4].
- Хранение и выдача сжиженных углеводородных газов.

В схеме установки могут быть и дополнительные блоки, развивающие ее инфраструктуру [6]. Оборудование и аппараты, предназначенные для

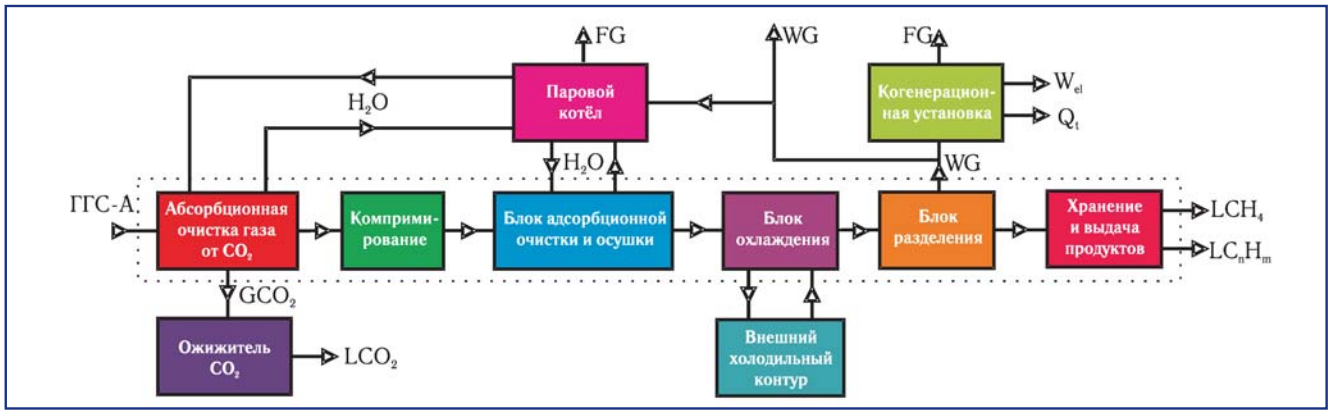


Рис. 3. *Блок-схема установки извлечения углеводородов из генераторного газа: ГГС-А – генераторный газ смесевой типа А; GCO_2 – газообразный диоксид углерода; LCO_2 – жидкий низкотемпературный диоксид углерода; H_2O – вода и водяной пар; LCH_4 – жидкий метан; LC_nH_m – жидкий углеводородный газ; WG – сбросный (горючий) газ; FG – дымовой газ; W_{el} – электрическая мощность; Q_t – тепловая мощность*

получения генераторного газа в процессе газификации различного сырья, формирующие отдельную установку (см. рис. 1), уже рассматривались нами.

Наиболее общая схема разрабатываемых установок с распределением на указанные блоки приведена на рис. 3. На ней точечным контуром показаны основные блоки, которые используются для выделения углеводородных газов из генераторного газа. Блоки, находящиеся за контуром, могут предназначаться для получения дополнительных продуктов, таких как жидкий низкотемпературный диоксид углерода, водяной пар, а также для производства электрической и тепловой энергии. В случае выработки электрической энергии в когенерационной установке обеспечивается автономность работы всего комплекса. При этом вся произведенная электроэнергия расходуется преимущественно на собственные нужды.

3.2. Узел подготовки генераторного газа

Анализ способов извлечения углеводородов из генераторного газа и расчет различных вариантов схем установки будем проводить для усредненного состава газа типа А (см. табл. 1). Для упрощения дальнейших расчетов углеводородный комплекс C_nH_m будем принимать эквивалентом этана (C_2H_6).

Следует учитывать, что генераторный газ на выходе из газификационной установки будет проходить водяной скруббер, после которого он будет насыщен влагой. Поэтому перед поступлением его в низкотемпературную часть установки помимо очистки от диоксида углерода необходимо предусмотреть его осушку с целью предотвращения образования кристаллов льда и газовых гидратов.

Для проведения технологических расчетов принимаем: расход исходного влажного газа – 1000 нм^3/ч; давление p = 0,11 МПа и температура t = 40 °С. Усредненный состав газа типа ГГС-А с учетом насыщения его влагой приведен в табл. 2.

Так как разделение генераторного газа состоит в извлечении углеводородов, то целевыми компонентами в данном случае будут CH_4 и C_2H_6.

Для очистки и разделения углеводородных газов применяют различные способы, базирующиеся на следующих процессах или их комбинациях: абсорбция и адсорбция; каталитические методы очистки газов; мембранный способ разделения; ступенчатая конденсация; низкотемпературная ректификация [4, 6]. Анализируя перечисленные способы разделения газовых смесей, приходим к выводу, что наиболее эффективно и целесообразно для этой цели применить процессы ректификации совместно с предварительной абсорбционной и адсорбционной очисткой и осушкой генераторного газа.

Удаление CO_2 из перерабатываемого газа, как нами уже отмечалось, осуществляется при помощи процессов абсорбции-десорбции водным аминовым раствором при исходном давлении и температуре (см. рис. 3). Далее, после извлечения CO_2 по-

Таблица 2

Усредненный компонентный состав генераторного газа типа ГГС-А

Ед. изм.	H_2O	H_2	CH_4	CO	C_2H_6	CO_2	N_2
% об.	6,6	17,7	17,7	43	1,9	11,2	1,9
% масс.	5,3	1,6	12,7	53,6	2,5	22	2,3

Таблица 3

Состав очищенного от CO_2 генераторного газа (% об. в пересчете на сухой газ)

Тип газа	H_2	CH_4	CO	C_2H_6	N_2
ГГС-А	21,59	21,59	52,28	2,27	2,27

Примечание: Низшая теплота сгорания очищенного и осушенного газа составляет 20,4 МДж/кг; объемный расход газа – 820 м^3/ч; массовый расход – 678 кг/ч.

ток газа компримируется в компрессоре, охлаждается в концевом холодильнике и после сепаратора-влагоотделителя направляется в блок комплексной очистки для удаления следов CO_2 и влаги с помощью адсорбентов. Затем этот газ с составом, соответствующим табл. 3, при давлении технологического процесса подается на охлаждение и разделение.

Состав газа (см. табл. 3) приводится в связи с тем, что в схемах, которые будут анализироваться более детально, узел подготовки газа не показывается. Так как содержание CO_2 в исходном газе не превышает 12 % (см. табл. 2), это позволяет использовать одну из выпускаемых установок для его извлечения. Аналогично подбирается комплектация для блока осушки и очистки. Поэтому процессы в рассматриваемых схемах будут начинаться с компримирования. Этот процесс будет прямым образом влиять на величину энергозатрат. Состав генераторного газа будет соответствовать табл. 3, так как на компримирование его будут подавать очищенным от CO_2 и влаги.

3.3. Технологические схемы выделения углеводородов из генераторного газа

Проанализируем два вида технологических схем разделения генераторного газа: первую – с выдачей жидких метана и этана; вторую – с получением жидкой метаноэтановой фракции. Для расчета термодинамических свойств многокомпонентных смесей использовалась программа, разработанная в Институте газа НАН Украины [7]. Везде концентрации потоков или продуктов указываются в об. процентах. Предлагаемые схемные решения не преследуют целью получение высокочистых продуктов разделения, а лишь производство достаточного качества жидких продуктов, у которых калорийность соответствует требованиям ГОСТ 5542–87, т.е. оказывается не ниже 31,8 МДж/м^3 или 44,5 МДж/кг.

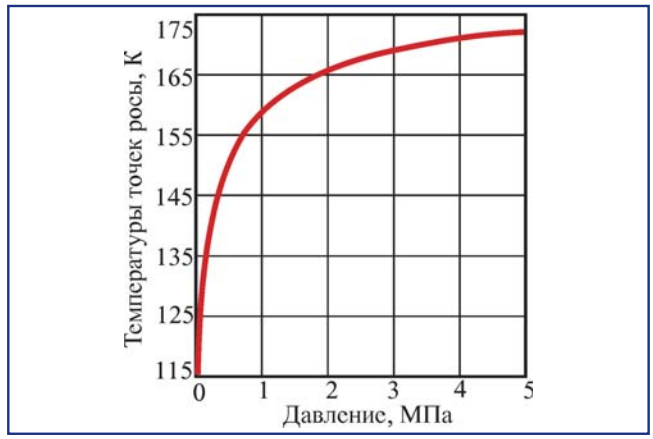


Рис. 4. *Зависимость температур точек росы от давления генераторного газа ГГС-А*

Одним из немаловажных факторов, влияющих на удельные энергозатраты разрабатываемых комплексов, является обоснованный выбор рабочего давления газа на входе в установку выделения углеводородов. Для его оценки была установлена зависимость температур точек росы от давления генераторного газа (см. рис. 4). Из рисунка видно, что компримировать газ выше 1,5...3 МПа нецелесообразно. Поэтому рабочее давление в рассматриваемых технологических установках принималось на уровне 1,5 МПа. При этом учитывалось, что в процессах регенеративного теплообмена удастся обеспечить при таком давлении прямого потока предварительное охлаждение его до температуры ниже температуры точки росы (см. рис. 4). Выполнение этого условия позволит увеличить выход жидких углеводородов при относительно невысоком давлении нагнетания газа и, как следствие, снизить удельные энергозатраты.

3.3.1. Разделение генераторного газа с выдачей жидких метана и этана

На первом этапе исследований создавалась, рассчитывалась и анализировалась технологическая схема для выделения из газа раздельно двух жидких углеводородов. Схема разделения, где предусматривается выдача метана и этана в жидком виде, изображена на рис. 5.

Установка (см. рис. 5) действует следующим образом. Генераторный газ в количестве 678 кг/ч после абсорбционной (удаление CO_2) и адсорбционной (удаление влаги) очистки и осушки сжимается в компрессоре КО-1 до давления 1,5 МПа и охлаждается в концевом охладителе ОН-1 до температуры 30 °С. Далее он направляется на охлаждение в основные рекуперативные теплообменники ТО-1 и ТО-2.

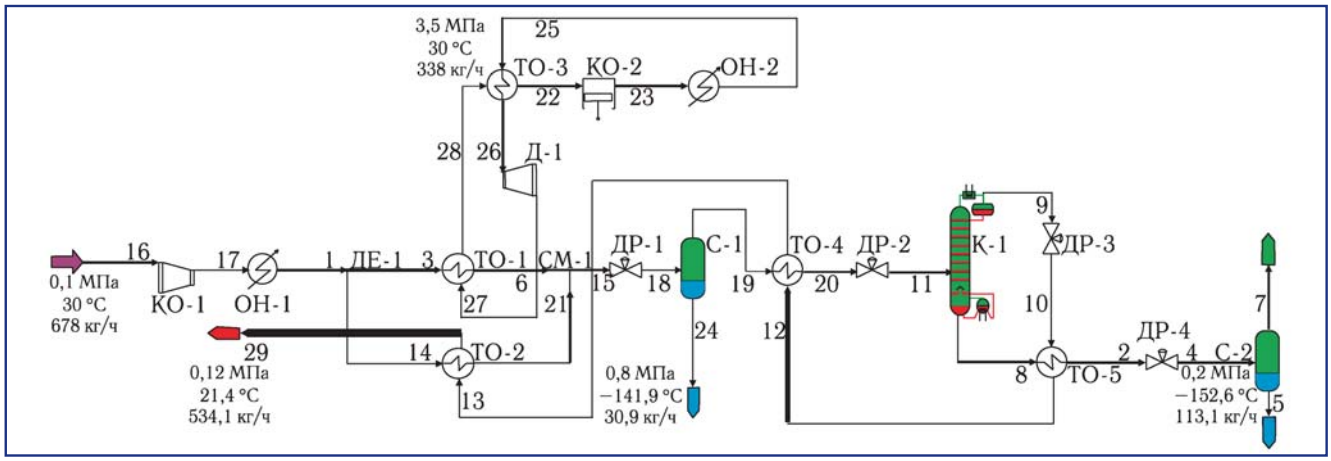


Рис. 5. *Схема разделения генераторного газа с выдачей метана и этана в жидком виде: КО-1, КО-2 – основной и циркуляционный компрессоры; ОН-1, ОН-2 – охладители/нагреватели; ДЕ-1 – разделитель потока; Д-1 – детандер; ТО-1, ..., ТО-5 – рекуперативные теплообменники; СМ-1– смеситель; ДР-1, ..., ДР-4 – дроссельные вентили; С-1, С-2 – сепараторы двухфазные; К-1 – колонна*

В них газ охлаждается за счет холода обратного потока и потока циркуляционного метанового холодильного контура до температуры –135 °С. Расход метана в холодильном контуре – 338 кг/ч. При данном давлении и температуре часть углеводородных газов конденсируется и потом дросселируется через дроссель ДР-1 до давления 0,8 МПа в двухфазный сепаратор С-1. В нем происходит отделение углеводородной фракции (этан – 58,5 %, метан – 34,5 %, оксид углерода – 6,8 %, азот – 0,2 %) от неконденсирующихся газов. Жидкая этанометановая фракция в количестве 31 кг/ч при давлении 0,8 МПа и температуре –142 °С выдается потребителю.

Газ после сепаратора С-1, из которого отбирается практически весь этан, переохлаждается в теплообменнике ТО-4 обратным потоком. Образовавшаяся парожидкостная смесь через дроссельный вентиль ДР-2 поступает в ректификационную колонну К-1, в которой при давлении 0,6 МПа происходит разделение газа на жидкий метан, отводимый из куба колонны, и сбросный поток 9, отбираемый из верхней части колонны К-1.

Жидкий метан, выходящий из куба колонны К-1, переохлаждается в теплообменнике ТО-5 за счет холода сбросного газообразного потока 9, который дросселируется через вентиль ДР-3 до давления 0,115 МПа. Затем метан дросселируется в ДР-4 до давления 0,2 МПа в двухфазный сепаратор С-2, из которого в количестве 113 кг/ч выдается потребителю. Сбросный поток после теплообменника-переохладителя ТО-5 проходит один из основных теплообменников ТО-2, в котором нагревается до 21 °С, и направляется для дальнейшего его использования.

Таким образом, из 1000 нм^3/ч газа можно получить жидкий метан в количестве 113 кг/ч (99,2 % – CH_4 и 0,8 % – C_2H_6) с давлением 0,2 МПа и температурой –153 °С и жидкую этанометановую фракцию в количестве 31 кг/ч с давлением 0,8 МПа и температурой –142 °С, состоящую из 34,5 % – CH_4, 58,5 % – C_2H_6, 6,8 % – CO, 0,2 % – N_2, а также сбросный поток газа в количестве 534 кг/ч следующего состава: 3 % – N_2, 28,5 % – H_2 и 68,5 % – CO. Сбросный (горючий) газ имеет калорийность 12,7 МДж/кг.

Энергозатраты на разделение очищенного и осушенного генераторного газа и получение жидкого метана низкого давления, а также жидкого этана (точнее – этанометановой смеси) составят 206 кВт. Низшая теплота сгорания получаемого жидкого метана – 50 МДж/кг, а жидкого этана – 45 МДж/кг.

3.3.2. Выделение из генераторного газа жидкой метаноэтановой фракции

Переработка газа проводится, как отмечалось, с целью выделения из него метана и этана в жидком виде для дальнейшего их использования как газовых моторных топлив (см. рис. 3). Однако предварительный анализ показывает, что эти ценные компоненты генераторного газа с существенно меньшими затратами можно получать в виде одной жидкой метаноэтановой фракции.

Технологическая схема выделения из генераторного газа жидкой фракции углеводородов низкого давления показана на рис. 6.

В установке, реализующей указанную схему, газ в количестве 678 кг/ч после его подготовки так, как указывалось ранее, сжимается в компрессоре КО-1 до давления 0,8 МПа (а не до 1,5 МПа, как в схеме,

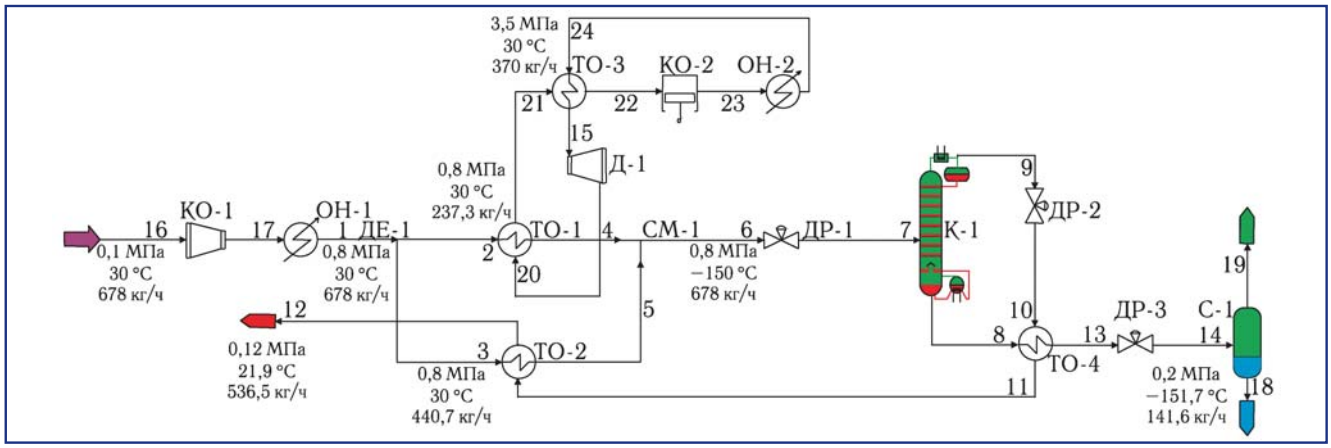


Рис. 6. *Схема выделения из генераторного газа жидкой метаноэтановой фракции низкого давления: КО-1, КО-2 – компрессоры; ОН-1, ОН-2 – охладители/нагреватели; ДЕ-1 – разделитель потока; Д-1 – детандер; ТО-1, ..., ТО-4 – теплообменники; СМ-1 – смеситель; ДР-1, ДР-2, ДР-3 – дроссельные вентили; К-1 – колонна; С-1 – сепаратор двухфазный*

представленной на рис. 5) и охлаждается в концевом охладителе ОН-1 до температуры 30 °С. Далее он направляется на охлаждение в основные рекуперативные теплообменники ТО-1 и ТО-2. В них газ охлаждается за счет холода сбросного газообразного потока 9 и потока циркуляционного метанового холодильного контура до температуры –150 °С. При данном давлении и температуре часть углеводородных компонентов конденсируется. После этого парожидкостная смесь через дроссельный вентиль ДР-1 поступает в ректификационную колонну К-1, в которой происходит разделение исходного газа на метаноэтановую фракцию, отводимую из куба колонны в жидком виде, и сбросный поток, выходящий из верхней части колонны К-1.

Жидкая метаноэтановая фракция после куба колонны К-1 переохлаждается в теплообменнике ТО-4 сбросным газообразным потоком 9, сдросселированным в вентиле ДР-2 до давления 0,115 МПа. Через дроссельный вентиль ДР-3 кубовая фракция поступает в сепаратор С-1 при давлении 0,2 МПа, в котором накапливается и выдается потребителю в жидком виде.

Далее сбросный поток проходит через один из основных теплообменников (ТО-2), в котором нагревается до температуры 21 °С и выдается потребителю в состоянии 12. Так как метаноэтановая фракция выводится из установки в жидком виде, то для компенсации термодинамических потерь и потерь холода с покидающим установку низкотемпературным продуктом используется метановый холодильный контур, в котором циркулирует 370 кг/ч метана. Приведенная схема циркуляционного метанового холодильного контура нами упрощена с целью оценки максимальных энергозатрат. В действительности расход электроэнергии в холодильном контуре будет на 25 % меньше в связи с использованием более совершенной схемы.

В установке из 1000 нм^3/ч газа можно получить жидкую метаноэтановую фракцию с низким давлением 0,2 МПа и температурой –152 °С в количестве 141,5 кг/ч, состоящую из 90,5 % – CH_4 и 9,5 % – C_2H_6. Энергозатраты на разделение очищенного и осушенного генераторного газа и извлечение из него жидкой метаноэтановой фракции низкого давления составят 180 кВт. Низшая теплота сгорания получаемой метаноэтановой фракции – 49,6 МДж/кг.

Из табл. 4 видно, как возрастают значения низшей теплоты сгорания по мере переработки генераторного газа в установках, схемы которых представлены на рис. 5 и 6.

Суммарный расход электроэнергии на выделение углеводородных продуктов будет составлять 180 или 206 кВт в зависимости от типа применяемой технологической схемы.

Таблица 4

Низшие теплоты сгорания различных потоков газов и жидкостей

Наименование потока	Низшая теплота сгорания, МДж/кг
Жидкий метан	50
Жидкая метано-этановая фракция	49,6
Жидкий этан	45,1
Синтез – газ после очистки от CO_2 и осушки	20,4
Исходный синтез – газ	14,9
Отбросный поток	12,7

3.3.3. Выделение из генераторного газа жидкой метаноэтановой фракции, ее газификация и выдача под высоким давлением

В случае производства углеводородов в жидком виде в схемы установок должны быть включены, как это сделано в двух проанализированных схемах, внешние источники холода, например, в виде метанового холодильного контура. При выдаче же газообразных углеводородов (метана и этана) под высоким давлением для заправки их в баллоны удельные энергозатраты будут ниже, так как холод сжатого в насосе жидкого продукта будет использоваться для охлаждения прямого потока генераторного газа. При работе в таком режиме снижение затрат будет обеспечено уменьшением давления нагнетания основного компрессора КО-1 и исключением из схемы установки внешнего холодильного контура (см. рис. 7).

Основным преимуществом указанной технологической схемы (см. рис. 7) является простота исполнения и низкие удельные энергозатраты при производстве компримированного газового моторного топлива.

Генераторный газ после абсорбционной (удаление CO_2) и адсорбционной (удаление влаги) очистки и осушки в количестве 678 кг/ч сжимается в компрессоре КО-1 до давления 0,8 МПа и охлаждается в концевом охладителе ОН-1 до температуры 30 °С. Далее газ направляется на охлаждение в основной рекуперативный теплообменный аппарат. Этот аппарат разбит на две части ТО-1 и ТО-2, в которых газ охлаждается за счет холода обратных потоков до температуры –150 °С. При данном давлении и температуре часть углеводородных газов конденсируется. После этого парожидкостная смесь через дроссельный вентиль ДР-1 поступает в ректификационную колонну К-1, в которой происходит разделение исходного газа на метаноэтановую фракцию, отводимую из куба колонны в жидком виде, и сбросный поток 9, выходящий из верхней части колонны К-1.

Жидкая метаноэтановая фракция, отбираемая из куба колонны К-1, переохлаждается в теплообменнике ТО-3 (для покрытия теплопритоков от насоса и создания кавитационного запаса) холодом сбросного газообразного потока 9, который дросселируется через вентиль ДР-2 до давления 0,115 МПа. Потом фракция компримируется криогенным насосом до давления 22 МПа.

Далее эти потоки проходят основной теплообменник (ТО-1 и ТО-2), в котором нагреваются до температуры 15–20 °С и выдаются потребителю или поступают на дальнейшее их использование.

В итоге, из 1000 нм^3/ч генераторного газа можно получить газообразную метаноэтановую фракцию с давлением 22 МПа и температурой 20 °С в количестве 141,5 кг/ч (195,8 нм^3/ч), состоящую из 83,5 % – CH_4 и 16,5 % – C_2H_6. Фракцию при таких параметрах рационально использовать в качестве моторного топлива для заправки баллонов автомобилей.

Энергозатраты на разделение очищенного и осушенного генераторного газа и получение газообразной метаноэтановой фракции высокого давления составят 85 кВт. Низшая теплота сгорания полученной фракции – 49,6 МДж/кг.

4. Обеспечение автономности комплексов

Выполняя технико-экономический анализ проектируемой установки по разделению газа, как и любой другой технологической схемы разделения или переработки углеводородных газов, особое внимание следует уделять возможным путям повышения ее эффективности. Нами были проанализированы некоторые варианты схем установок для выделения из генераторного газа метана и этана в сжиженном виде, определены их энергетические характеристики и оптимальные параметры.

Теперь попытаемся учесть ранее неиспользовавшиеся резервы для дальнейшего улучшения их показателей без существенного изменения техно-

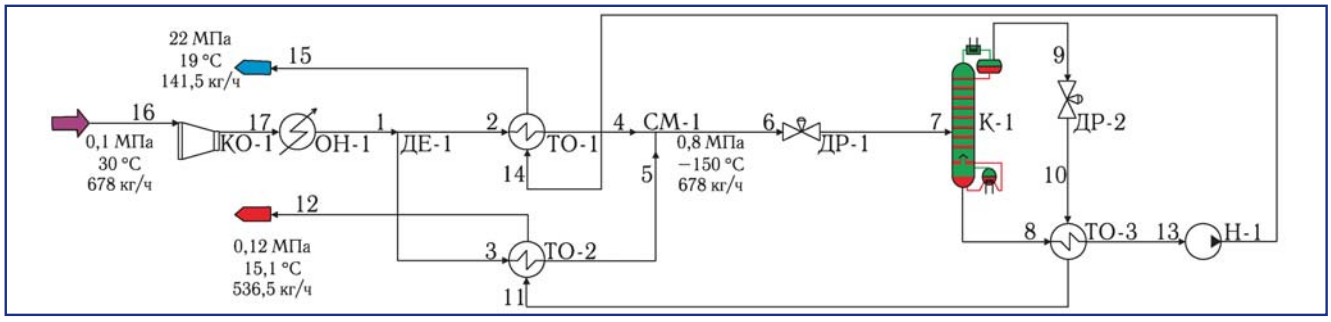


Рис. 7. Схема выделения из генераторного газа жидкой метаноэтановой фракции и выдачи ее из установки насосом под высоким давлением: КО-1 – компрессор; ОН-1 – охладитель/нагреватель; ДЕ-1 – разделитель потока; ТО-1, ТО-2, ТО-3 – теплообменники; СМ-1 – смеситель; ДР-1, ДР-2 – дроссельные вентили; К-1 – колонна; Н-1 – криогенный насос

Таблица 5

Компонентный состав сбросного (горючего) газа

Ед. изм.	H_2	CO	N_2
% об.	28,5	68,5	3
% масс.	2,8	93	4,2

логических схем. К ним, в первую очередь, следует отнести применение более глубокой переработки сбросных потоков с целью получения дополнительных продуктов. Таких потоков в разрабатываемых установках два: газообразный диоксид углерода, выходящий из десорбера блока очистки генераторного газа, и газообразный сбросный (горючий) поток легкокипящих компонентов (см. табл. 5), отбираемый из верхней части ректификационных колонн (см. рис. 5–7).

Первый из указанных потоков – диоксид углерода – выходит из десорбера, насыщенный парами воды и содержащий следы абсорбента. Его расход в установке, перерабатывающей 1000 нм^3/ч газа, – 205 кг/ч. Обеспечив его осушку и ожижение, можно получить высоколиквидный дополнительный продукт – жидкий низкотемпературный диоксид углерода, который в случае полного его сбыта будет давать прибыль, соизмеримую с прибылью от реализации жидкого метана. Суточная производительность по жидкому низкотемпературному диоксиду углерода с учетом потерь – 4674 кг. Удельный расход электроэнергии на ожижение CO_2 при использовании современных схем и оборудования не превышает 0,36 кВт·ч/кг. Суммарный расход электроэнергии на производство указанного количества диоксида углерода – 74 кВт.

Второй сбросный поток содержит три компонента: оксид углерода, водород и азот (см. табл. 5). Его расход в установке, перерабатывающей 1000 нм^3/ч газа, составляет 537 кг/ч. Отметим возможные пути его использования: выделение криогенными методами водорода для применения его как эффективного энергоносителя [8] или производство синтетического бензина по методу Фишера-Тропша. Более простым является применение этого сбросного потока в качестве топлива для производства тепловой или электрической энергии в когенерационной установке. Низшая теплота сгорания данного сбросного газа составляет 12,7 МДж/кг, а высшая – 13,3 МДж/кг. Как показывают предварительные расчеты, энергетического потенциала этого сбросного потока будет достаточно, чтобы обеспечить полную автономность разрабатываемого комплекса. В этом случае можно производить необходимые количества тепловой энергии в виде пара, требуемого для осуществления процессов регенерации абсорбента, адсорбентов блока осушки и очистки газа и адсорбентов блока осушки CO_2, а также электрической энергии, расходуемой на привод основного и вспомогательного оборудования всего комплекса, включая установку разделения генераторного газа и оборудование для осушки и ожижения диоксида углерода.

Блочная схема автономного комплекса по разделению генераторного газа, т.е. с внутренним производством электрической и тепловой энергии, представлена на рис. 3.

Электрическая энергия может производиться при помощи стандартно выпускаемых газопоршневых электростанций с когенерационными установками. Такие электростанции могут использовать в качестве топлива газ с различными значениями низшей теплоты сгорания. При оснащении электростанции соответствующим теплообменным оборудованием можно дополнительно производить горячую воду для отопления и горячего водоснабжения.

Приведем характеристики автономных комплексов по разделению генераторного газа (см. рис. 3) с учетом производства в них жидкого низкотемпературного диоксида углерода. За основу возьмем две установки. Технологическая схема первой из них представлена на рис. 5. Она является самой энергоемкой. Во второй реализуется технологическая схема (см. рис. 7), характеризуемая минимальными энергозатратами.

Для выделения CO_2 из генераторного газа необходим водяной пар для регенерации раствора абсорбента со следующими параметрами: $p = 0{,}3$ МПа и $T = 135$ °С. Кроме этого, целесообразно использовать такой пар для подогрева регенерирующих потоков блока комплексной очистки и осушки.

Приняв КПД парового котла равным 0,9, установим, что в него следует подавать не менее 170 кг/ч сбросного потока. При этом расходе топлива будет обеспечена работа блоков абсорбционной (извлечение CO_2) и адсорбционной (пароперегреватель регенерирующего газа) очистки и осушки генераторного газа.

Проведем оценку значений мощности, потребляемой автономно работающими комплексами при выдаче из них углеводородов в жидком (см. рис. 5) или газообразном (см. рис. 7) состояниях и одновременном производстве жидкого низкотемпературного диоксида углерода (см. табл. 6).

Из табл. 6 следует, что суммарная установленная мощность, потребляемая оборудованием первого комплекса, представленного на рис. 5, составляет 330 кВт, а второго комплекса – 200 кВт (см. рис. 7). В действительности, комплексы будут потреблять меньшие количества электроэнергии

Таблица 6

Значения мощности, расходуемой отдельными объектами потребления в составе автономно работающих комплексов

Потребитель	Мощность, кВт	
	рис. 5	рис. 7
Углекислотная установка	74	74
Паровой котел	8	8
Шкаф управления	2	2
Насос сжиженного метана	3	5
Насос сжиженного этана	2	
Компрессор (основной)	117*	85**
Компрессор циркуляционный	98	
Вспомогательное оборудование	26	26
Итого:	330	200

Примечание: * – давление нагнетания 1,5 МПа; ** – давление нагнетания 0,8 МПа.

(75–80 % от указанных). Для энергообеспечения комплексов можно использовать стандартные газопоршневые станции с когенерационными установками, которые будут работать на сбросных потоках газа. Для обеспечения работы когенерационной установки потребуется сжигать 245 кг/ч сбросного газа, выходящего из установки по производству жидких метана и этана (см. рис. 5). В случае получения сжатой газообразной метаноэтановой фракции высокого давления (см. рис. 7) потребность когенерационной установки в сбросном газе составит 145 кг/ч.

Таблица 7

Показатели автономно действующих комплексов по переработке генераторного газа

Показатель		Установка (рис. 5)	Установка (рис. 7)
Расход исходного синтез-газа ГГС-А		1000 нм^3/ч (933 кг/ч)	1000 нм^3/ч (933 кг/ч)
Производство	жидкого низкотемпературного диоксида углерода	195 кг/ч	195 кг/ч
	жидкого метана	113 кг/ч	144 кг/ч* (200 нм^3/ч)
	жидкого этана	31 кг/ч	
	водяного пара	1000 кг/ч	1000 кг/ч
Вырабатываемая электрическая мощность		330 кВт	200 кВт
Расходуемая комплексом мощность, не более		265 кВт	160 кВт

Примечание: * – газообразная метаноэтановая фракция высокого давления, состоящая из 83 % – CH_4 и 16,5 % – C_2H_6.

Следовательно, суммарный расход сбросного газа, используемого в паровом котле для производства пара и в когенерационных установках (выработка электрической и тепловой энергии), составит 415 кг/ч при работе по 1-й схеме и 315 кг/ч – при обеспечении работы 2-й схемы. Установки же, входящие в состав комплексов, могут выдавать 537 кг/ч сбросного газа. Оставшийся газ можно направить на производство дополнительного тепла или электроэнергии.

Автономные комплексы по переработке генераторного газа (см. рис. 3, 5 и 7) будут иметь характеристики, указанные в табл. 7.

3. Заключение

Таким образом, показано, что можно получать из генераторного газов высоколиквидные жидкие и газовые виды топлива. Выгодно использовать поток сбросного газа для производства электрической и тепловой энергии в когенерационных установках, что позволит обеспечить автономность работы комплексов.

Из исходного влажного газа типа ГГС-А, подаваемого в установку в количестве 1000 нм^3/ч, можно получить 113 кг/ч жидкого CH_4 и 31 кг/ч жидкого C_2H_6 или 144 кг/ч газообразной метаноэтановой фракции высокого давления при удельных энергозатратах 1,1...1,8 кВт·ч/кг.

При использовании сбросного потока в качестве топлива когенерационных установок (в случае создания автономных комплексов) можно будет дополнительно производить 195 кг/ч жидкого низкотемпературного диоксида углерода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Украина** использует лишь 3 % возобновляемой энергии// Діловий вісник. 2008. № 1(164). С. 19.
2. **Очистка** технологических газов / Под редакцией Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса. М.: Химия, 1977. 488 с.
3. **ТУУ40.2-05417035-061:2007.** Газ горючий смесевой.
4. **Клименко А.П.** Сжиженные углеводородные газы. М.: Недра, 1974. 368 с.
5. **Пименова Т.Ф.** Производство и применение сухого льда, жидкого и газообразного диоксида углерода. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 208 с.
6. **Общая химическая технология.** Ч. 2 / К.В. Брянкин, Н.П. Утробин, В.С. Орехов, Т.П. Дьячкова. Тамбов: ТГТУ, 2006. 172 с.
7. **ГазКондНефть** – программа расчета фазового равновесия многокомпонентных смесей (разработчик – Институт газа НАН Украины).
8. **Степанов А.В.** Получение водорода из водородосодержащих газов. К.: Наукова думка, 1982. 312 с.

СПОСОБЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ МЕСТА РАЗРЫВА ЛИНЕЙНОЙ ЧАСТИ МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДА И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

А.В. Кокорин, Г.В. Проскурина, Д.В. Александров, О.В. Лукьянов.
Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

Статья посвящена решению задачи поиска решений по выходу из нештатных ситуаций, связанных с разрывом труб на магистральном газопроводе. Рассматриваются волновой метод определения сценариев выхода из нештатных ситуаций на магистральном газопроводе, а также альтернативный ему способ последующего перераспределения газовых потоков.

Ключевые слова: магистральный газопровод, нештатная ситуация, разрыв газопровода, волновой метод, локализация, перераспределение газовых потоков.

WAYS OF LOCALIZATION OF THE RUPTURE PLACE OF THE LINEAR PART OF THE MAIN GAS PIPELINE AND SUBSEQUENT REDISTRIBUTION OF GAS STREAMS

A.V. Kokorin, G. V. Proskurina, D. V. Aleksandrov, O.V. Lukyanov. Vladimir state university named after Alexander and Nikolay Stoletovs

The article is devoted to the solution of a problem of search of decisions on an exit from the emergency situations connected with a rupture of pipes on the main gas pipeline. Are considered a wave method of definition of scenarios of an exit from emergency situations on the main gas pipeline, and also a way of the subsequent redistribution of gas streams alternative to it.

Keywords: main gas pipeline, emergency situation, rupture of the gas pipeline, wave method, localization, redistribution of gas streams.

Введение

Россия является крупнейшим поставщиком природного газа. Однако уровень автоматизации диспетчерских комплексов управления газотранспортными системами недостаточно высок. Одной из проблем эксплуатации магистральных газопроводов (МГ) является своевременное обнаружение и устранение разрывов, происходящих на трубах (нитках) МГ. Настоящая статья посвящена проблеме принятия решений по устранению нештатных ситуаций (НС), связанных с разрывом линейной части (ЛЧ) МГ, главным образом в части перекрытия участка с разрывом и последующего перераспределения газовых потоков.

Газопровод состоит из нескольких параллельных ниток (по которым газ транспортируется от поставщика к потребителю), составляющих ЛЧМГ [4]. Каждая нитка состоит из крестовин, включающих участок нитки длиной 1 км и основной кран. В некоторых местах МГ между нитками ЛЧ имеются нитки-перемычки (далее боковые нитки), соединяющие различные нитки ЛЧМГ. Боковая нитка может содержать кран (кран-перемычку), который позволяет смешивать газовые потоки в смежных нитках. В случае разрыва нитки на ЛЧМГ необходимо устранить нештатную ситуацию, для чего нужно сначала прекратить подачу газа на участок нитки ЛЧ с разрывом путем закрытия необходимых кранов (процесс локализации разрыва), затем направить газ по обходному пути через боковые нитки, открыв необходимые краны (процесс перераспределения газовых потоков). При перераспределении газ идет по боковой нитке в соседнюю нитку ЛЧ, а затем часть газа поступает обратно в исходную нитку по другой боковой нитке [1].

Возможны различные варианты устранения НС на МГ [4]. Перекрыть участок с разрывом можно закрытием разных кранов на нитке, так же как и перераспределение газовых потоков (далее обвод места разрыва) можно реализовать через различные боковые нитки. Таким образом, возникает вопрос о поиске возможных способов устранения НС, связанной с разрывом, а также об их ранжировании по критерию пригодности к применению, и в итоге – о подборе наилучшего способа выхода из НС. Критерием пригодности к применению может служить, главным образом, объем теряемого газа при реализации данного способа выхода из НС. Способ (сценарий) выхода из НС представляет собой

последовательность инструкций по закрытию (для локализации) и открытию (для обвода) кранов.

Волновой метод устранения НС на ЛЧМГ

Суть генерации сценариев локализации места разрыва и обвода газа около участка с разрывом заключается в использовании так называемого *волнового метода*. Метод состоит в том, что на нитке газопровода, на которой произошел разрыв, последовательно проверяется каждая крестовина (в обе стороны от предполагаемого места разрыва) на предмет наличия основных кранов и кранов-перемычек для полного перекрытия участка с разрывом и подбора путей обвода через параллельные нитки [1, 2].

Процесс локализации и обвода состоит из трех этапов. *В первую очередь*, поскольку место разрыва чаще всего не может быть сразу достоверно известно, выполняется закрытие всех кранов-перемычек, связанных с ниткой, где произошел разрыв. При этом сохраняется информация о том, какие из кранов-перемычек, лежащих за пределами предполагаемого локализуемого участка, были открыты (для последующего открытия вновь).

Далее, когда место разрыва известно с достаточной надежностью, нужно выполнить закрытие ближайших найденных к нему основных кранов (в общем случае могут использоваться и не самые близкие краны в зависимости от ряда обстоятельств).

Второй этап заключается в поиске путей обвода газа около локализованного участка. Нужно найти все возможные пути обвода – через верхние и нижние параллельные нитки. Таким образом, для формирования конкретных сценариев нитка "сканируется" на поиск двух действующих верхних (нижних) перемычек, ведущих в одну нитку, и находящихся по разные стороны от локализованного участка.

На *третьем этапе* происходит открытие тех кранов-перемычек за пределами локализованного участка, которые до разрыва были открыты (кроме тех, которые уже были использованы для обвода).

Также следует отметить, что не следует перекрывать краны-перемычки на нитке с разрывом кроме тех, которые расположены внутри перекрываемого участка, и закрытие которых необходимо для недопущения утечки газа после локализации участка с разрывом.

Коллективом авторов разработаны и реализованы алгоритмы поиска сценариев локализации разрыва и последующего обвода газа на основе волнового метода [3].

С помощью алгоритмов, формирующих сценарии устранения НС, можно получить множество вариантов локализации и обвода газа вокруг места разрыва. Но недопустимо, чтобы диспетчер линейного производственного управления МГ случайно выбирал один из них. Целью проведенного исследования является повышение эффективности устранения НС, поэтому сценарий выхода из НС должен обеспечивать максимально быстрое перекрытие участка с разрывом и восстановление нормального транспорта газа, а также его наименьшие потери. Диспетчеру системы мониторинга нужно предложить все сценарии, которые способны устранить НС, но их нужно строго отсортировать (ранжировать) по степени пригодности для решения проблемы с разрывом с учетом указанных критериев. В простейшем случае диспетчер должен выбрать лучший сценарий, однако при наличии достаточных оснований он по своему усмотрению может выбирать и другие варианты. Авторами предложено два метода ранжирования сценариев [3].

Для проверки алгоритма ранжирования сценариев, полученных волновым методом, проведены серии вычислительных экспериментов.

Поскольку одним из главных критериев пригодности к применению конкретного сценария является объем теряемого газа, то, в первую очередь, сценарии ранжируются в соответствии с длиной локализуемого (перекрываемого) участка нитки, которая и определяет объем утечки. Из оставшихся критериев наиболее значимым является длина незадействованного при обводе участка, так как предполагается, что нормальное состояние газопровода (т.е. состояние, при котором значения показателей датчиков давления соответствуют уставкам) восстанавливается тем быстрее, чем меньше длина перекрытого при обводе места разрыва участка. Таким образом, все множество S сценариев устранения разрыва на заданном участке газопровода состоит из нескольких подмножеств L_i, в каждом из которых сценарии объединены одним способом локализации участка с разрывом:

$$S = \{L_i\}.$$

Вычислительный эксперимент по проверке работоспособности алгоритма ранжирования сценариев (для заданных входных параметров, включая точное место разрыва) состоит из двух этапов.

1. Сравнение на предмет величины объема утечки n сценариев из некоторого подмножества $S_l = \{S_i | i = 1...N\}$ множества S, каждый сценарий S_i которого имеет уникальный среди всех сценариев подмножества S_l способ локализации участка с разрывом, т.е. $S_i \in L_i$ ($n \le N$, где N – число способов локализации данного разрыва). Суть состоит в сравнении различных способов локализации участка с разрывом в целях выбора единственного сценария для каждого из рассматриваемых способов локализации. Целесообразно отбирать из каждого подмножества L_i первый по рангу сценарий (сценарии ранжированы в соответствии с алгоритмом, предложенным в [3]).

2. Сравнение k сценариев одного из подмножеств L_i ($k \le K$, где K – число сценариев подмножества L_i) на предмет времени восстановления минимально допустимых давлений.

Машинный эксперимент по вычислению объемов утечки газа при разрыве на ЛЧМГ в общем виде представляется следующим образом:

$$Y = \psi(S_i,\ l,\ km),$$

где S_i – заданный сценарий из множества S, l и km – номера нитки и километра местоположения разрыва. Эти параметры представляют факторы, определяющие исходные альтернативы. Выход (отклик) эксперимента можно представить в виде

$$Y_i = (Vbr_i,\ Val_i,\ Tbr_i,\ Tal_i,\ T_i),$$

Таблица 1

План эксперимента по вычислению объемов утечек газа при использовании различных способов локализации участка с разрывом

№ опытов	Диапазоны изменения факторов			Y
	Val_i	km	NS_{min} / NS_{max}	
1–34	1	146, 151, 166, 178, 193, 225	1/5	$Y_1 - Y_{34}$
		207	1/4	
35–69	3	146, 151, 166, 178, 193, 207, 225	1/5	$Y_{35} - Y_{69}$
70–74	5	151	1/5	$Y_{70} - Y_{74}$
75–109	7	146, 151, 153, 154, 166, 178, 193	1/5	$Y_{75} - Y_{109}$

где Y_i – результат i-го эксперимента; Vbr_i – объем утечки до момента обнаружения места разрыва; Tbr_i – временной интервал с момента разрыва ЛЧМГ до момента обнаружения места разрыва; Val_i – объем утечки до момента полного перекрытия участка с разрывом (локализации); Tal_i – временной интервал с момента разрыва ЛЧМГ до момента полного перекрытия локализуемого участка; V_i – полный объем потерянного газа; T_i – временной интервал с момента разрыва ЛЧМГ до окончания утечки газа.

Введены следующие ограничения на проведение эксперимента: разрыв является одиночным; во время работы программных модулей, выполняющих данные вычисления, диспетчер не выполняет никаких перестановок запорной арматуры кроме поворота тех кранов, которые необходимы для выполнения сценария устранения НС на ЛЧМГ.

Места разрывов на нитках для проведения экспериментов принято выбирать по одному на каждом участке между ближайшими перемычками и основными кранами. Параметр l принимает значения l = 1, 3, 5, 7 (всего газопровод содержит 8 ниток, однако нитки с четными номерами являются дополнительными ("дюкеры"), и случаи разрывов на них здесь не рассматриваются). Параметр km принимает при l = 1, 3, 7 (соответственно нитки "СРТО – Торжок", "Пунга – Ухта – Грязовец" и "Пунга – Вуктыл – Ухта 2") семь различных значений, и для нитки l = 5 ("Пунга – Вуктыл – Ухта 1") – одно значение (в силу конфигурации расположения основных кранов и перемычек на этих нитках). Для каждого места разрыва выбрано по 5 сценариев с различными способами локализации (n = 5). Небольшое число сценариев обусловлено тем, что эксперименты требуют больших затрат временных ресурсов за счет множества ручных операций при управлении программой имитационного моделирования транспорта газа и диспетчерского контроля за состоянием МГ. План эксперимента приведен в табл. 1 (NS – номер сценария устранения конкретного

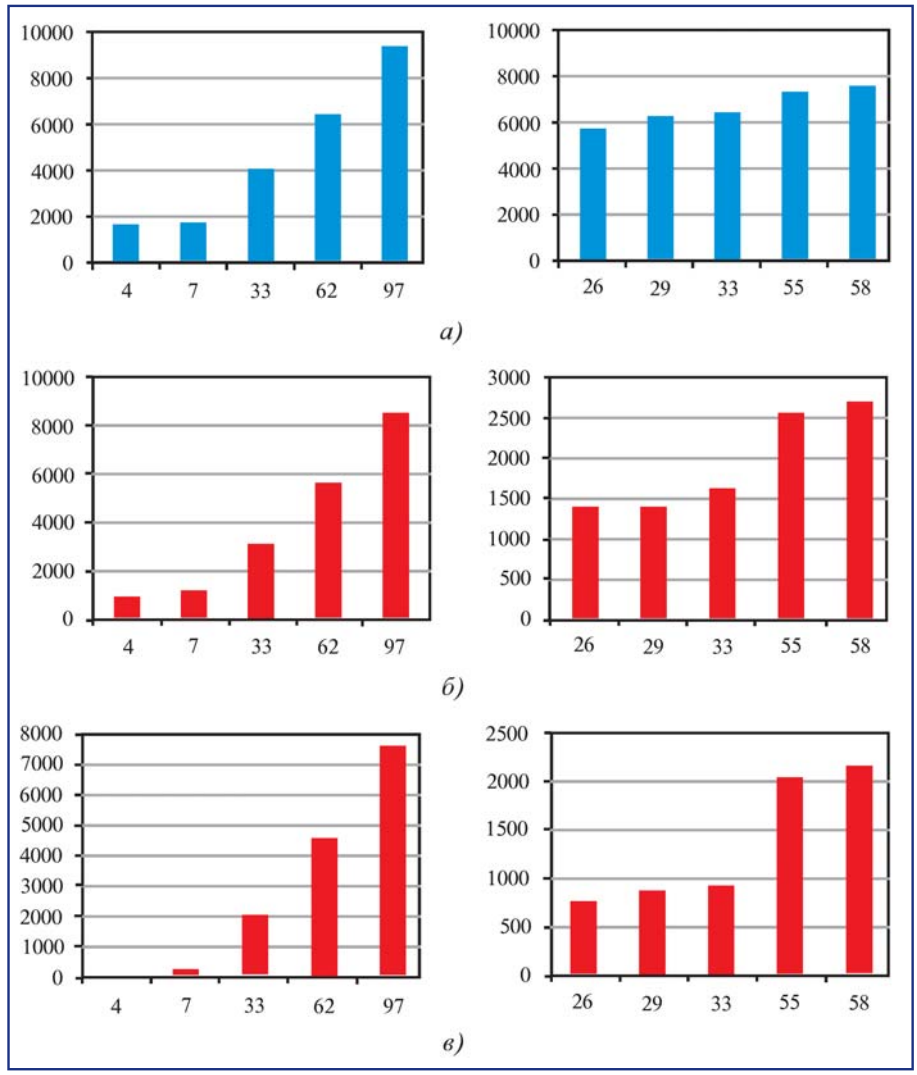


Рис. 1. *Графики зависимостей объемов потерянного газа (тыс. м³) при разрывах на различных километрах МГ при использовании различных сценариев от длины локализованного участка (км), предусмотренного сценарием (слева для разрыва на 146 км нитки "СРТО – Торжок", справа – на 166 км нитки "СРТО – Торжок"):*
а – полный объем потерянного газа; *б* – объем газа, потерянного после обнаружения места разрыва; *в* – объем газа, потерянного после перекрытия локализованного участка

разрыва, $NS_{\min}$ и $NS_{\max}$ – соответственно минимальное и максимальное значения номера).

Для сравнения способов локализации участка с разрывом по пригодности к применению необходимо вычислить объемы утечек газа при использовании того или иного способа, используя параметры Vbr_i, Val_i и V_i. При этом сравнивать сценарии по критерию полного объема утечки V_i не достаточно показательно, так как в различных случаях место разрыва может обнаруживаться за разное время Tbr_i, в результате чего за этот период будут потеряны различные объемы газа Vbr_i, а главными характеристиками конкретного сценария локализации являются объемы газа, потерянного после перекрытия участка с разрывом $V_i - Val_i$ и газа, потерянного за время закрытия кранов $Val_i - Vbr_i$.

На рис. 1 приведены отдельные графики, отражающие объемы потерь газа в различных местах разрыва при использовании разных сценариев выхода из НС (каждый из этих сценариев имеет свой способ локализации участка с разрывом). Каждый из проведенных экспериментов подтверждает тезис о том, что объем потерянного газа всегда больше для сценария, использующего больший участок локализации МГ.

Следует отметить, что по результатам исследования выявлены зависимости объемов утечки от длин локализованных участков при разрывах на различных километрах. Зависимости V_i, Val_i и Vbr_i от длины локализованного участка близки к линейным, по крайней мере при больших длинах участков.

Альтернативный способ перераспределения газовых потоков после локализации разрыва на ЛЧМГ

Для обвода газа путем перенаправления транспорта газа через соседнюю трубу в обход локализованного участка возможно использование способа, альтернативного волновому методу. В качестве главного критерия выбора соседней нитки принимается критерий минимизации общей длины (числа километров) неиспользованного (закрытого со всех сторон) участка газопровода [5]. Поэтому нужно открывать краны-перемычки так, чтобы они были максимально приближены к месту разрыва, это является важнейшим критерием эффективности сценария обвода локализованной НС. Под сценарием понимается последовательность открываемых или закрываемых кранов. Для нахождения сценария обвода рассматриваемый участок ЛЧМГ представляется в виде взвешенного ориентированного графа $G=(V, A)$, множество вершин V которого образовано местами ответвления перемычек. Множество дуг $A = A_{osn} \cup A_{per}$, $A_{osn} \cap A_{per} = \varnothing$ образуется линейными участками ЛЧМГ между перемычками (A_{osn}) и самими перемычками (A_{per}). Дуги направляются в сторону течения газа. Поскольку по перемычке газ может течь в обе стороны, перемычку целесообразно представить двунаправленной дугой. Локализованный участок (часть нитки ЛЧМГ вместе с закрытыми кранами-перемычками) на орграфе не представляется.

Пусть KM – километр ЛЧМГ, на котором расположена перемычка, тогда для дуги, образованной из данной перемычки, величина ΔL определяется формулой:

$$\Delta L = \begin{cases} KM_{\min}^{lok} - KM, \text{ если } KM < KM_{\min}^{lok} \\ KM - KM_{\max}^{lok}, \text{ если } KM > KM_{\max}^{lok}, \end{cases}$$

где $KM_{\min}^{lok}$ – минимальный километр локализованного участка; $KM_{\max}^{lok}$ – максимальный километр локализованного участка. Перемычки, находящиеся между $KM_{\min}^{lok}$ и $KM_{\max}^{lok}$ при построении графа не учитываются, поскольку их открытие приведет к нарушению локализации аварийного участка.

Весовая функция для дуги $a \in A$ графа G будет иметь вид:

$$F_a = \begin{cases} o' \times \Delta KM, \text{ если } a \in A_{osn} \\ k \times \Delta L + t', \text{ если } a \in A_{per} \end{cases}.$$

Коэффициенты o', k, t' подбираются таким образом, чтобы вес дуги $\forall\, a \in A_{osn}$ превышал вес $\forall\, a \in A_{per}$.

Оптимальный сценарий обвода находится запуском алгоритма поиска минимального пути на орграфе. Для нахождения другого сценария из орграфа необходимо удалить дугу минимального веса, входившую в найденный маршрут. Получаемые сценарии могут быть проранжированы от наиболее эффективного к худшему согласно критерию минимизации суммарного веса найденного пути.

Открыть кран-перемычку между двумя нитками можно только в том случае, если разность давлений в этих нитках не превышает 5 кгс/см^3. Потребитель, выкачивая газ из перекрытой трубы, инициирует резкое падение давления, а поставщик, закачивая газ в другой конец перекрытой трубы, провоцирует нарастание давления. С течением времени разница давления переходит означенный рубеж, и открыть кран между нитками представляется невозможным. Поэтому для каждого из кранов-перемычек, входящих в сценарий обвода, необходимо спрогнозировать развитие НС с целью определить, через какое время перекрытие данного крана станет невозможным, а следовательно, весь сценарий станет неосуществимым. В статье предлагается использовать аппроксимацию показаний датчиков давления с помощью численных методов, базирующихся на решении систем линейных уравнений методом Гаусса. Ее использование не даст высоких по точности результатов, но учитывая, что требуемое временное окно прогнозирования не велико (порядка 10 – 15 мин), данный подход применим для оценки "времени жизни" предложенного с помощью графовой модели сценария обвода.

Для проверки адекватности предложенной модели составления сценариев обвода реализован программный модуль, преобразующий матричную модель ЛЧМГ во взвешенный орграф. При реализации модуля коэффициенты весовой функции выбирались следующим образом.

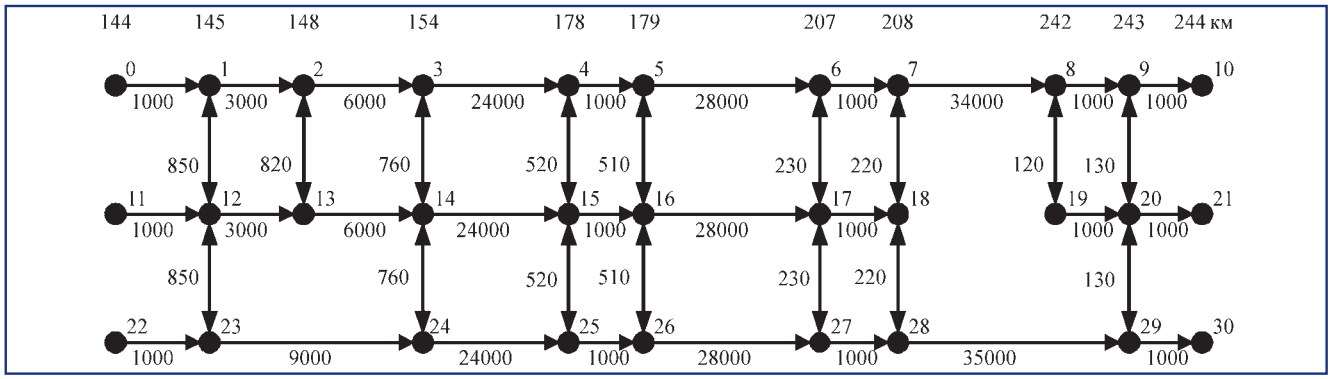


Рис. 2. *Взвешенный орграф для участка ЛЧМГ*

Множитель k принят равным 10, слагаемое t' принято равным дискретной величине по формуле

$$t' = \begin{cases} 0, \text{ при } t = 0 \\ 1, \text{ при } t \le 20 \\ 2, \text{ при } 20 < t \le 40 \\ 3, \text{ при } 40 < t \le 60 \\ 4, \text{ при } t > 60, \end{cases}$$

где t – время, необходимое для закрытия крана-перемычки. Если кран-перемычка между ниткой, на которой локализована НС, и соседней уже открыт, то $t = 0$.

Поскольку сведения о техническом состоянии участка МГ, рассматриваемого в экспериментах, отсутствуют, величина o' для всех основных участков ЛЧМГ была выбрана равной 1000. На рис. 2 изображен взвешенный орграф, представляющий участок ЛЧМГ, на котором проводились эксперименты для доказательства применимости модели.

При моделировании разрыва на 230-м километре участка ЛЧМГ существует 20 вариантов обвода. Лучшие 5 путей из найденных алгоритмом представлены в табл. 2.

На основании дополнительной серии экспериментов сделан вывод об адекватности и допустимой точности предлагаемого подхода к прогнозированию изменения давления для временного окна в 10 мин во время развития НС, связанной с разрывом на ЛЧМГ [5].

Таблица 2

Результаты применения графовой модели поиска сценариев обвода

Суммарный вес пути	Последовательность вершин пути
100340	11->12->13->14->15->16->17->18->7->8->19->20->21
100350	11->12->13->14->15->16->17->18->7->8->9->20->21
100350	11->12->13->14->15->16->17->18->28->29->20->21
100350	11->12->13->14->15->16->17->6->7->8->19->20->21
100350	11->12->13->14->15->16->17->27->28->29->20->21

Выводы

Авторами реализован волновой метод устранения НС на МГ, который, в частности, позволяет локализовать место НС в виде ЛЧМГ. Вычислительные эксперименты подтвердили адекватность метода и, главным образом, основного принципа ранжирования сценариев устранения НС, суть которого в том, что наиболее предпочтительными являются сценарии, использующие меньшую длину локализуемого участка, так как в этом случае устранение НС сопровождается меньшими потерями газа. Также разработан альтернативный волновому методу способ перераспределения газовых потоков, адекватность которого также доказана вычислительными экспериментами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Бухвалов И.Р., Александров Д.В.** Информационная поддержка диспетчера при управлении магистральным газопроводом // Системы управления и информационные технологии, 2007, № 4.1(30). С. 128–133.

2. **Александров Д.В., Гусев М.А.** Подход к реализации системы поддержки принятия решений диспетчером газотранспортной системы во внештатных ситуациях // Информационно-измерительные и управляющие системы. 2008. № 5. С. 66–75.

3. **Кокорин А.В.** Ранжирование и выбор сценариев локализации и обвода газа при утечке на магистральном газопроводе / Социально-экономические системы: особенности развития, функционирования и управления в условиях инновационной направленности: сборник материалов межвузовской научно-практической конференции / Филиал Всерос. заоч. Финн.-эконом. Института в г. Владимире // Комитет по эконом. Политике Администрации Влад.обл. /// Владим. гос. Университет. Владимир, 2010. С. 188.

4. **Кокорин А.В.** Прогнозирование состояния магистрального газопровода с целью определения сценариев выхода из нештатных ситуаций, связанных с разрывом на линейной части газопровода / А. В. Кокорин // Информационно-измерительные и управляющие системы. 2011, № 7. С. 6–12.

5. **Проскурина Г.В.** Формирование оптимального сценария выхода из нештатной ситуации на магистральном газопроводе / М.А. Гусев, Г.В. Проскурина // Вестник Костромского гос. ун-та. Серия: Технические и естественные науки "Системный анализ. Теория и практика". 2010. № 1. С. 72–74.

ДИЗЕЛЬНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ И БИОГАЗ, НАУЧНЫЙ ПОДХОД ЭФФЕКТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

С.П. Шимченко, аспирант (Владимирский Государственный Университет),
В.В. Эфрос, д-р техн. наук, профессор (ВГУ),
С.Я. Чернин, проф. член-корр. РАЕН, президент группы Компаний "ГазЭнергоСтрой"

Рассматривается возможность применения биогазовой смеси в качестве альтернативного топлива для дизельных двигателей в малой энергетике (когенерации). Приведен анализ показателей работы газовых двигателей с принудительным искровым воспламенением рабочего тела адаптированных для работы на биогазе и двигателей с газодизельным (двухтопливным) процессом при аналогичной адаптации, влияние процессов работы на экологические показатели и характеристики тепловыделения при работе дизеля. Приведен пример расчетов. Установлено влияние применения биогазовой смеси на химические составляющие отработавших газов при работе двигателя на альтернативном топливе с различными режимами.

Ключевые слова: дизель, дизельный двигатель, двухтопливный процесс, биогазовая смесь, тепловыделение, дымность, сажа, экологичность, отработавшие газы.

DIESEL ENGINE AND BIOGAS, SCIENTIFIC APPROACH TO EFFECTIVE INTERACTIONS

S.P. Shymchenko, graduate student (Vladimir State University),
Viktor Efros, doctor of technical sciences, Professor (Vladimir State University),
Sergey Chernin, Professor, corresponding member President of Corporation "GasEnergyStroy"

Considered the possibility of applying biogas mixture as an alternative fuel for diesel engines of small power generation. An analysis of the performance of gas engines with spark ignition, ignition working body adapted for work on biogas and engines with biogas and biodiesel bi-fuel process in a similar adaptation, the impact of processes on environmental indicators and characteristics of heat dissipation during operation of a diesel engine. Is an example of the calculations. The influence of applying biogas mixture on the chemical components of the exhaust gas at engine alternative fuels with different modes.

Keywords: diesel, diesel engine, flexible fuel process, biogas mixture, heat, smoke, soot, environmental friendliness, the exhaust gases.

Введение

Сокращение нефтяных запасов и международная борьба в сфере экологии возвели биогаз в ряд перспективных энергетических источников. Крупные производители когенерационного оборудования молниеносно отреагировали на современные тенденции рынка, удовлетворив спрос предложением широкого выбора когенерационных устройств, адаптированных для работы на биогазе. Но основная масса из предлагаемого – это устройства генерации на Двигателях Внутреннего Сгорания с принудительным зажиганием рабочего тела. А это указывает на однобокость в развитии отрасли двигателестроения, ориентированного на малую энергетику. Так же узкая направленность производителей создает определенные трудности для изучения и понимания влияния биогаза на процессы, протекающие в дизельном двигателе, который по своим характеристикам изначально является более эффективным, а с последующей конвертацией под альтернативные топлива не растительного характера (рапсовое масло), способен стать одним из самых прогрессивных устройств.

Формулирование проблемы

Недостаточное уделенное внимание вопросу совершенствования дизельных двигателей адаптированных под альтернативное моторное топливо Биогаз определило выбор направления научного исследования. Накоплен определенный исследовательский опыт по разработке двигателей с искровым зажиганием, работающих на газо-воздушных смесях, в том числе и биогазе. Применительно к дизельному двигателю эта проблема остается по-прежнему малоисследованной, о чем свидетельствует небольшое количество публикаций по данной тематике в отечественной литературе. Реализация термохимического преобразования биогаза в системе питания дизеля по сравнению с ДВС с искровым зажиганием имеет отличительные особенности, вызывающие необходимость индивидуального подхода при его осуществлении с решением ряда специфических вопросов, обу-

словленных условиями особенности рабочего процесса дизельного двигателя.

Температурно-энергетическое состояние теплоносителя на выпуске дизеля меняется с изменением нагрузочного и скоростного режимов работы, что подчеркивает важность решения ряда дополнительных вопросов при разработке конверсионной системы, адаптированной к условиям работы двигателя на биогазе как основы моторного топлива.

Основной вклад в ущерб окружающей среды от выбросов вредных веществ дизелями оказывают оксиды азота и частицы сажи. Наиболее сложно обеспечить уменьшение выбросов оксидов азотов до перспективных норм и это приобретает особое значение при разработке новых силовых установок, работающих на альтернативных топливах, и проведении поисковых исследований перспективных рабочих процессов.

Влиянию химических и физических процессов внутри цилиндра дизельного двигателя при сгорании биогазовоздушной смеси с запальной дозой дизельного топлива, а также воздействие сгорания альтернативного топлива на механизм окисления азота сегодня является перспективным направлением, хотя и это внимание является недостаточным, и требуется проведение дальнейших теоретических и практических исследований, способных в полной мере раскрыть характер влияния и эффективности воздействия.

Решение этих задач и определяет актуальность научной тематики.

Пути решения проблемы

Попытки осмысления данной технологии и создание рабочей модели осуществлялись и раннее, но справиться с недостатками применения биогаза дизельным двигателем на более низкой технологической ступени не представлялось возможным, в добавок эти попытки натыкались на трудности, связанные с использованием биогаза, к которым относятся:

– падение мощности и динамики двигателя при работе на бедной биогазовой смеси;

– падение значения теплоты сгорания H_u, а соответственно и энергетических показателей;

– высокие значения температур воспламенения биогаза 600–800 °С, делающие весьма проблематичным процесс самовоспламенения смеси без применения дополнительного воздействия (искры либо запальной дозы дизельного топлива);

– постоянная потребность в качественном регулировании соотношения количества подаваемого воздуха из-за колебания уровня метана CH_4 в биогазовой смеси;

– высокие коррозийные свойства выхлопных газов из-за наличия в них SO_2 (диоксида серы) как остаточного продукта реакции разложения H_2S (сероводорода): газа, входящего в состав биогазовой смеси;

– образование токсичных компонентов NO_x как остаточных продуктов окислительной реакции аммиака, находящегося в составе биогазовой смеси $4NH_3 + 7O_2 \leftrightarrow 4NO + 6H_2O$;

– образование токсичных компонентов NO_x как остаточных продуктов окисления азота, составляющего большую часть в составе воздуха $2NO + O_2 \leftrightarrow \leftrightarrow 2NO_2$;

– высокое давление топлива, подаваемого в цилиндр, и связанная с этим опасность хранения (от 12–30 МПа).

В процессе научного исследования была решена первостепенная задача по определению баланса характеристик альтернативного моторного топлива – биогаза, а именно отрицательных и положительных его качеств и сторон. Кроме того, современный этап развития техники позволил решить ряд застарелых вопросов связанных с использованием биогазовой смеси в дизельных двигателях, и в добавок современные технологии придали динамику развития биогазу, т.е., говоря языком экономики, перспективность и экономические преимущества, к ним относятся:

– дешевизна производства;

– экологичность;

– возобновляемость (особенно в сельскохозяйственной отрасли);

– качественное регулирование смесеобразования, способное повысить экологичность дизельного двигателя на примере приведенных химических задач по токсичным элементам в выхлопных газах;

– окисление аммиака (Избыток O_2) $2NO + O_2 \leftrightarrow \leftrightarrow 2\underline{NO_2}$ *(Токсичность выхлопных газов)*;

– (баланс O_2) $2NO + O_2 \leftrightarrow \underline{N_2} + 2O_2$ *(Инертность азота)*;

– разложение сероводорода (Избыток O_2) $2H_2S + 3O_2 \leftrightarrow 2\underline{SO_2} + 2H_2O$ *(Токсичность и агрессивность выхлопных газов)*;

– (баланс O_2) $2H_2S + O_2 \leftrightarrow \underline{2S} + H_2O$ *(Кристаллизация избытка серы)*.

Исследование процессов работы дизельного двигателя на биогазе

Подробное изучение техпроцессов, проходящих в дизельном двигателе, конвертированного с жидкостного (дизельного) в двухтопливный (газодизельный) и со способностью в процессе эксплуатации плавно возвращаться к исходному топливу без остановки двигателя, поможет определить влияние альтернативного топлива (биогаза) на его мощностные и экологические характеристики.

Другой задачей исследования является эффективность использования биогаза как основы моторного топлива, а для этого следует раскрыть механизм влияния данной химической смеси на процесс горения, и влияние горения на процесс изменения конструктивных и эксплуатационных параметров дизельного двигателя.

Свойство биогаза как моторного топлива. Химический состав биогазовой смеси имеет существенное влияние на зависимость коэффициента индикаторного КПД $\eta_i = f(\eta_v)$, прежде всего, из-за уменьшения объема воздуха η_v, необходимого для сгорания 1 м^3 биогаза, чем отличает процесс двухтопливный (газодизельный), от стандартного дизельного (жидкостного).

Коэффициент степени сжатия. Максимальная мощность дизельного двигателя при жидкостном процессе достигается в смеси с коэффициентом избытка воздуха $\alpha_\Sigma = 1{,}35 - 1{,}6$, а при работе на бедной газовоздушной смеси (биогазовой смеси) $\alpha_\Sigma > 1{,}8$, что влияет на увеличение индикаторного КПД, η_i при работе на альтернативной смеси с коэффициентом избытка воздуха в диапазоне $\alpha_\Sigma = 1{,}6 - 2{,}28$.

Но при достижении перечисленных преимуществ дизельного двигателя, работающего в двухтопливном режиме, необходимо особо уделить внимание процессу смесеобразования, так как альтернативное моторное топливо – биогазовая смесь, сама по себе является величиной переменной, подверженной влиянию процессов ее формирования:

– температурного режима (психрофильного (+8 °С – +20 °С), мезофильного (+30° С – +40 °С), термофильного (+50 ° – +56 °С));

– процесса метагенеза либо окисления органики (анаэробное или аэробное разложение);

– биомассы сбраживания (отходов животноводства и птицеводства (КРС свиней птицы) сельскохозяйственных культур (жома силоса свекольной ботвы люпина) продуктов переработки (пивной и винной барды дробины меласса) пищевых органических отходов).

Все это оказывает воздействие на качество альтернативного топлива, а следовательно, на экологию и технологию процессов, и еще раз подчеркивает необходимость качественного регулирования баланса в соотношении биогаза, а вернее метана, находящегося в смеси к воздуху.

Степень сжатия биогазовоздушной смеси, ε. Преимущественной составляющей биогаза является антидетонационная стойкость, данное качество – это эффект от находящегося в составе биогазовой смеси углекислого газа (CO_2), он положительно влияет на увеличение степени сжатия $\varepsilon > 17 = \text{const}$, а следовательно, смещает границу в сторону большего α, что приводит к увеличению η_i и улучшению устойчивости работы двигателя при малых нагрузках и холостом ходу.

Гомогенизация смеси. В рабочий объем цилиндра V_0 (см. рис. 1) дизельного двигателя, заполненного биогазовоздушной смесью, впрыскивается запальная доза жидкого топлива, избыточное давление подвергает струю дисперсионному распылению. Дальнейшее испарение капель и диффузия паров дизеля создают необходимую смесь в цилиндре, на которую влияют турбулентные движения среды, именуемые интенсивными закрутками потока. Для достижения закруток и турбулизаций в адаптированном дизельном двигателе особых конструктивных изменений не требуется, так как конструкция головки цилиндра и конфигурация впускного канала способствуют вихревому движению биогазовоздушной смеси с продолжением данного движения по инерции даже в процессе сжатия вплоть до начала сгорания.

Анализ последних изданий и публикаций

Подробное изучение научных публикаций выявило обширный исследовательский опыт в вопросе изучения адаптации ДВС с искровым зажиганием для работы на газовоздушных смесях, альтернативных топливах, биогазах и даже водороде, и этому направлению уделено достаточно внимание как в отечественных, так и в зарубежных изданиях:

Р.З. Кавтарадзе, д.т.н., зав. кафедры, Теплофизические процессы в дизелях [1]:

Рассматривает процессы адаптации дизельного двигателя под природный газ и детонационные водородосодержащие газы.

Патрахальцев Н.Н., д.т.н., профессор, Повышение экономических и экологических качеств двигателей внутреннего сгорания на основе применения альтернативных топлив [2]:

В своей работе больше уделяет внимание рапсовому маслу и водородосодержащим газам.

Тимченко И.И., к.т.н., Эффективное использование биотоплив как моторных [3]:

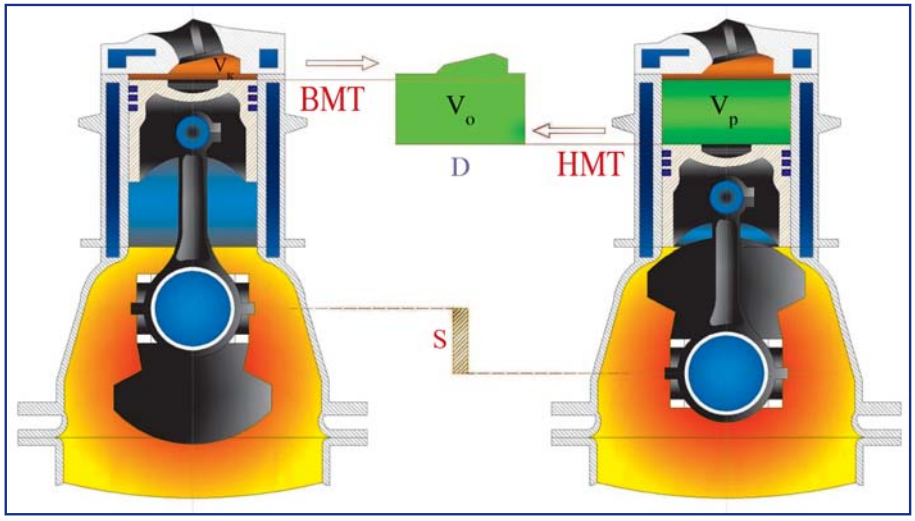


Рис. 1. *Объем поршневого пространства дизельного двигателя:*
$V_к$ – объем камеры сгорания; $V_р$ – рабочий объем цилиндра; $V_о$ – полный объем цилиндра; ВМТ – верхняя мертвая точка; НМТ – нижняя мертвая точка; *S* – ход поршня; *D* – диаметр цилиндра

Рассматривает вопрос влияния биогаза на ДВС с искровым зажиганием вместо бензина.

Грицук И.В., к.т.н., Экспериментальные исследования процесса работы газодизельного двигателя с целью снижения запальной дозы дизельного топлива [4]:

Грицук И.В., к.т.н., доцент, Черняк Ю.В., к.т.н., Прилепский Ю.В., к.т.н., доцент. Уменьшение токсичности отработавших газов конвертированного газодизельного двигателя для использования его в стационарной энергетической установке [5]:

Рассматривает процессы адаптации дизельного двигателя под природный газ.

Basshysen R., Schafer F. (Hrsg), Handbuch Verbrennungsmotor. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven [6]:

Lieuwen T., Yang V., Yetter R. Synthesis Gas Combustion. FundamentalsandApplications [7]:

Рассматривают вопросы адаптации ДВС с искровым зажиганием под генераторный, коксовый и иные технологические газы в замен бензина

Но как видно из приведенного перечня публикаций, вопросу адаптации дизельного двигателя под альтернативное моторное топливо – биогаз, по-прежнему уделяется не достаточно внимания.

Пример проводимых расчетов

Необходимой составляющей исследования до создания рабочей модели является математический расчет, позволяющий предварительно проанализировать границы предполагаемых характеристик, влияние на эти процессы, температур, возникающих при сгорании биогазовой смеси, а также количество необходимого воздуха для создания качественного сгорания гомогенной среды, объема запальной дозы дизельного топлива.

Данный математический расчет указывает на необходимость выявления зависимости коэффициента избытка воздуха α от объема камеры сгорания КС, степени сжатия рабочего тела $\varepsilon_{рт}$ и наполнения камеры сгорания, выраженного коэффициентом $\eta_в$:

$$\eta_в = \frac{(P_a \varepsilon_{рт} - P_r)T_0}{P_0(\varepsilon_{рт} - 1)T_0},$$

$$\eta_в = (P_0 - \varepsilon_{рт} - P_r)T_0 \,/\, P_0(\varepsilon_{рт} - 1)T_0 .$$

Для расчета теплоты, полученной в процессе сгорания биогазовоздушной смеси $h_{бсм}$, применяем формулу

$$h_{бсм} = \frac{1}{1-q}\left[\frac{Q_h^p}{1 + L_0\alpha\left(1 + 0{,}982\frac{q}{1-q}\right)}\right], \text{ кДж / м}^3 .$$

$$h_{бсм} = 1/1 - q(Q_h^p \,/\, 1 + L_0\alpha(1 + 0{,}982q/1-q)),$$

где q – доля тепловой энергии, внесенной запальной дозой дизельного топлива в объем цилиндра; Q_h^p – низшая теплота сгорания биогазовой смеси; L_0 – расчетное теоретическое количество воздуха, необходимое для полного сгорания 1 м^3 биогазовой смеси.

Доля тепловой энергии q, внесенной запальной дозой дизельного топлива, рассчитываем по формуле:

$$q = \frac{H_d G_т}{Q_h^p V_{бг} + H_d G_т};$$

$$q = H_d G_т \,/\, Q_h^p V_{бг} + H_d G_т ,$$

где q – доля тепловой энергии, внесенной запальной дозой дизеля в объем цилиндра; H_d – низшая теплота сгорания дизельного топлива; $G_т$ – расчетный расход дизельного топлива; $V_{бг}$ – расчетный расход биогаза.

Коэффициент избытка воздуха $\alpha_{бгд}$ в двухтопливном процессе определяется из расчета:

$$\alpha_{бгд} = \frac{L_{вд}}{V_{бг} L_0^{бг} + G_т L_0^{д}};$$

$$\alpha_{бгд} = L_{вд} \,/\, V_{бг} L_0^{бг} + G_т L_0^{д} ,$$

где $L_{вд}$ – расход воздуха дизельным двигателем; $L_0^{бг}$ – теоретически необходимое количество воздуха для сгорания 1 м^3 биогаза; $L_0^{д}$ – теоретически необходимое количество воздуха для сгорания 1 кг удельного дизельного топлива.

При расчете КПД определяем Индикаторный КПД:

$$\eta_i = \frac{8{,}314 M_e T_c (\varepsilon_{рт} - 1)P_i}{P_c h_{бсм}},$$

$$\eta_i = 8{,}314 M_e T_c (\varepsilon_{рт} - 1)P_i \,/\, P_c h_{бсм} ,$$

где $h_{бсм}$ – должно быть для двигателей, работающих на биогазе, кДж/м^3.

Механический КПД определяется по формуле,

$$\eta_т = \frac{P_e}{P_i},$$

$$\eta_т = P_e \,/\, P_i .$$

Эффективный КПД

$$\eta_e = \eta_т \eta_i ,$$

$$\eta_e = \eta_т \eta_i .$$

Расчет эмпирической зависимости цетанового числа (ЦЧ ДТ) и октанового числа (ОЧ) Биогаза и влияние на эту зависимость смеси газов (метана, углекислого газа):

$$ЦЧ_{бг} = 60 - \frac{ОЧ_{бг}}{2};$$

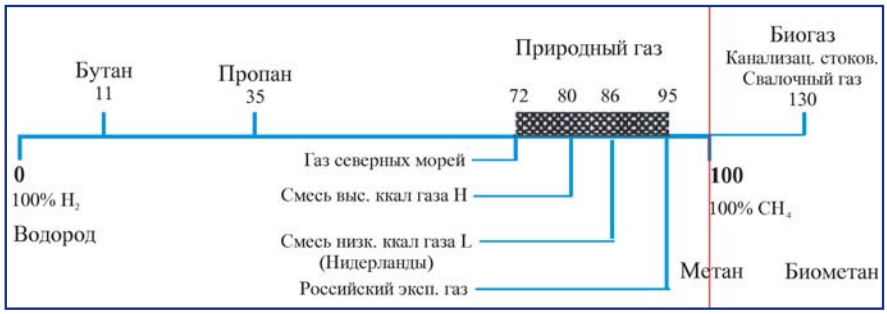


Рис. 2. Детонационные границы газовых топлив

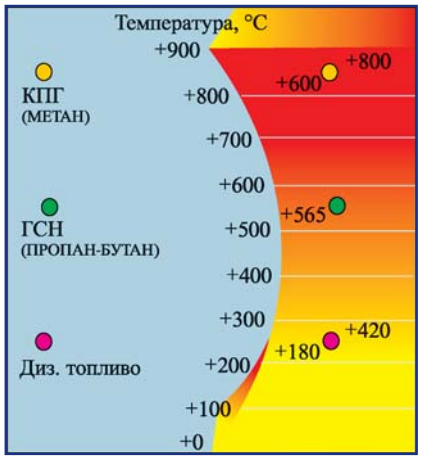


Рис. 3. Температуры воспламения топлив

$$ЦЧ_{бг} = 60 - ОЧ_{бг} / 2.....;$$

$$ОЧ_{бг} = 78 + 0{,}25D - \frac{6000}{\varepsilon^3_{пр}};$$

$$ОЧ_{бг} = 78 + 0{,}25D - 6000 / ОЧ_{бг} / \varepsilon^3_{пр} ....,$$

где D – диаметр цилиндра; $\varepsilon^3_{пр}$ – степень сжатия;

$$\varepsilon_{пр} = 17 - 0{,}42t_{вх} + 5{,}6(\alpha - 1);$$

$$\varepsilon_{пр} = 17 - 0{,}42t_{вх} + 5{,}6(\alpha - 1)...$$

Воспламенение биогаза. На процесс сгорания биогазовой смеси в объеме цилиндра адаптированного дизельного двигателя влияют высокие значения температур самовоспламенения биогазовой смеси 600–800 °С, воспламенение которой лишь за счет избыточного сжатия выполнить весьма проблематично. Эти значения существенно превышают температуры самовоспламенения дизельного топлива (240–270 °С) (см. рис. 3). Но это не значит, что развитие достигло тупика, и нет подвижек в направлении исследования. Решение озвученных проблем давно найдено, но все же стоит уделить внимание совершенствованию процессов самовоспламенения биогазовой смеси, даже с учетом адаптации дизеля под двухтопливный процесс. В опытах следует экспериментировать с различными углами впрыска и объемами запальных доз жидкого топлива. В процессе исследовательской работы следует уделять внимание октановому числу биогазовой смеси (100 ПО (ROZ > 100; CZ < 10; метановое число биогаза 130) (см. рис. 2)), которое позволяет достигнуть достаточно высоких степеней сжатия (8–11 (20–25 %)). Но существуют все же сложности из-за низкой скорости распространения пламени в биогазовоздушной смеси (примерно 43 см/с), оказывающие негативное воздействие на задержку воспламенения τ_i, что требует незамедлительного решения, если мы хотим достигнуть в работе поставленной цели.

Вывод. Анализ исследования показывает перспективность использования дизельных двигателей, адаптированных для работы на альтернативном моторном топливе – Биогазе в качестве энергетических установок для малой энергетики. А своевременный взгляд на альтернативное топливо поможет решить топливный вопрос еще до того, когда прерогативой станут цели получения возобновляемых энергоисточников над добываемыми. А последующее сокращение добычи углеводородов обратит внимание производителей на данные виды когенерационных устройств, особенно это будет интересно в сельскохозяйственной отрасли, богатой альтернативными источниками энергии и так стремящейся к автономности и диверсификации. Работа в этом направлении – это также меч, рубящий Гордиев узел зависимости цен на продукты от цен на топливо.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Кавтарадзе Р.З.** Теплофизические процессы в дизелях, конвертированных на природный газ и водород // Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. 238 с.

2. **Патрахальцев Н.Н.** Повышение экономических и экологических качеств двигателей внутреннего сгорания на основе применения альтернативных топлив. // М.: Изд-во РУДН, 2008. 267 с.

3. **Тимченко И.И.** Эффективное использование биотоплив как моторных // Двигатели внутреннего сгорания 2/2006.

4. **Грицук И.В.** Экспериментальные исследования процесса работы газодизельного двигателя с целью снижения запальной дозы дизельного топлива // Збірникнауковыхпраць ДонІЗТ. 22/2010.

5. **Грицук И.В., Черняк Ю.В., Прилепский Ю.В.** Уменьшение токсичности отработавших газов конвертированного газодизельного двигателя для использования его в стационарной энергетической установке // Збірникнауковыхпраць ДонІЗТ. 25/2011.

6. **Basshysen R., Schafer F. (Hrsg),** Handbuch Verbrennungsmotor. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. 4. Auflage. Wiesbaden: Vieweg&SohnVerlag, 2007. 1032 s.

7. **Lieuwen T., Yang V., Yetter R.** Synthesis Gas Combustion. Fundamentals and Applications. New York: CRCPress, 2009. 384 p.

СПИСОК АВТОРОВ РАЗДЕЛА "НАУКА"

Третьяков Валентин Филиппович, зав. кафедрой ТНХС и ИЖТ, д-р хим. наук, проф., e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Якимова Марина Сергеевна, инженер ВИАМ (федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов")

Третьяков Кирилл Валентинович, научный сотрудник ИНХС, канд. хим. наук

Торховский Валерий Николаевич, канд. техн. наук, старший научный сотрудник ТНХС и ИЖТ

Воробьев Сергей Иванович, д-р биол. наук, проф. кафедры коллоидной химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Иванов Сергей Викторович, аспирант кафедры ИНХС и ИЖТ МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Городский Сергей Николаевич, старший научный сотрудник, канд. хим. наук, МИТХТ

Азизбейли Гамида Азизбейли, аспирант Отдела "Технологии ионных жидкостей в нефтехимических процессах" НАНА

Алиева Рейхан Вели гызы, канд. хим. наук, зав. лаб. ИНХП НАНА (Институт Нефтехимических Процессов Национальной Академии Наук Азербайджана)

Мамедова Тарана Аслан кызы, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник института Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку e-mail:

Ахмедбекова Саида Фуад гызы, канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник ИНХП НАНА

Азизов Акиф Гамид оглы, член-корр. НАНА, профессор, д-р хим. наук, зам. директора Института Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева, НАНА

Сухин Е.И., Национальное агентство Украины по вопросам обеспечения эффективности использования энергоресурсов, Музейный пер., 12, г. Киев, Украина, 01601, e-mail: skb@suhina.com.ua

Пятничко А.И., Крушневич Т.К., Институт газа НАН Украины, ул. Дегтяревская, 39, г. Киев, Украина, 03113, e-mail: alexig@ukrpost.net

Лавренченко Георгий Константинович, Копытин А.В., Украинская ассоциация производителей технических газов "УА–СИГМА", а/я 271, г. Одесса, Украина, 65026, e-mail: uasigma@paco.net$

Шимченко Сергей Петрович, аспирант (Владимирский Государственный Университет)

Эфрос Виктор Валентинович, д-р, техн. наук, профессор (ВГУ)

Чернин Сергей Яковлевич, проф. член-корр. РАЕН, президент группы Компаний "ГазЭнергоСтрой"

Tretyakov Valentin Filippovich, head of the Department and TNHS IZHT, doctor of chemical sciences, professor

Yakimova Marina Sergeevna, engineer of the VIAM (The Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Research Institute of Aviation Materials")

Tretyakov Kirill Valentinovich, researcher of the Institute of Petrochemical Synthesis, Ph.D

Torhovsky Valery Nikolaevich, Ph.D., senior researcher of the TNHS and IZHT

Vorob'ev Sergey Ivanovich, doctor of biological sciences, professor of the Colloid Chemistry department, the MITHT after named M.V. Lomonosov

Ivanov Sergey Victorovich, postgraduate student of the TNHS and IZHT Department, the MITHT after named M.V. Lomonosov

Gorodsky Sergey Nikolaevich, senior researcher, the MITHT after named M.V. Lomonosov

Azizbeyli Hamid, postgraduate student of the "Technology of ionic liquids in petrochemical processes" department of ANAS

Aliyeva Reyhan Veli gyzy, Ph.D., head of the ANAS IPP laboratory (Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan)

Mamedova Tarana Aslan kyzy, senior research fellow of the Institute of Petrochemical Processes of ANAS, Baku, PhD Technical. Science

Ahmedbekova Saida Fouad gyzy, Ph.D., senior Scientist of the IPP ANAS

Azizov Akif Hamid oglu, ANAS Corresponding Member, Ph.D., Deputy Director of the Institute of Petrochemical Processes named J.G. Mammadaliyeva ANAS

Suhin E.I., National Agency for Efficient Use of Energy Resources

Pyatnichko A.I., Krushnevich T.K., Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine

Lavrenchenko G.K., Kopytin A.V., Ukrainian Association of Industrial Gases Manufacturers "UA–SIGMA"

Shymchenko S.P., graduate student (Vladimir State University)

Efros Viktor, doctor of technical sciences, Professor (Vladimir State University)

Chernin Sergey, Professor, corresponding member President of Corporation "GasEnergyStroy"

"ГАЗПРОМ" ОТКРЫЛ ПЕРВУЮ АВТОМОБИЛЬНУЮ ГАЗОНАПОЛНИТЕЛЬНУЮ СТАНЦИЮ В РЕСПУБЛИКЕ АЛТАЙ

В августе в пригороде Горно-Алтайска состоялось открытие первой в Республике Алтай автомобильной газонаполнительной компрессорной станции (АГНКС).

В церемонии открытия АГНКС приняли участие заместитель председателя правления ОАО "Газпром" Виталий Маркелов, первый заместитель председателя правительства Республики Алтай Юрий Антарадонов, руководители дочерних организаций "Газпрома", республиканских транспортных компаний, представители общественности.

Первая АГНКС в Республике Алтай. Ее мощность составляет 250 заправок в сутки, проектная производительность – более 6 млн м^3 в год

Выступая перед собравшимися, Виталий Маркелов подчеркнул, что сегодняшнее событие является частью масштабной работы "Газпрома" по расширению использования газомоторного топлива в российских регионах.

"Открытие первой АГНКС в Республике Алтай означает начало создания здесь регионального рынка газомоторного топлива. Это неотъемлемая часть системной работы "Газпрома" по выводу российского рынка газомоторного топлива на качественно новый уровень. Для местных жителей использование газа в моторах имеет особое значение. Алтай – уникальный природный памятник, который является национальным достоянием России. Использование газомоторного топлива позволит значительно снизить вредные выбросы и тем са-

Виталий Маркелов

Юрий Антарадонов

Станция открыта

мым поможет сберечь природу этого удивительного уголка нашей страны", – отметил Виталий Маркелов.

"Сегодняшнее событие ставит Республику Алтай в один ряд с теми регионами, которые уже пользуются очевидными преимуществами применения газомоторного топлива. Это и ощутимое улучшение экологической обстановки, что особенно важно для больших городов. Это и снижение нагрузки на региональный и муниципальные бюджеты за счет разницы в цене между традиционным и газомоторным топливом. В настоящее время мы подготовили 30 автомобилей, которые будут работать на природном газе: машины, занятые в пассажирских перевозках и обслуживании коммунальной сферы города. Мы сделаем все возможное и для того, чтобы максимально использовать мощности новой станции, и для того, чтобы количество этих станций у нас было достаточным для организации автомобильных перевозок по всей территории республики", – подчеркнул Юрий Антарадонов.

Во время церемонии открытия

Справка

Использование природного газа в качестве моторного топлива активно развивается в мире и в настоящее время осуществляется более чем в 80 странах. Среднегодовой рост парка автомобильной техники на природном газе составляет 26 %. Ведущие мировые автопроизводители выпускают более 80 моделей газовых автомобилей. Российский парк автомобилей, работающих на природном газе, оценивается примерно в 86 тыс. ед. (численность мирового парка составляет около 15 млн ед.).

На сегодняшний день в 59 регионах РФ действуют 243 автомобильные газонаполнительные компрессорные станции (АГНКС), 208 из них находятся в собственности ОАО "Газпром" (с учетом открытой сегодня в Республике Алтай).

В 2011 г. через российские АГНКС было реализовано 361,6 млн м^3 компримированного (сжатого) природного газа (КПГ), что на 16,6 млн м^3 больше, чем в 2010 г., но составляет лишь 18 % от проектной производительности российских АГНКС.

Наиболее развитыми региональными рынками по итогам 2011 г. являются Ставропольский и Краснодарский края, Свердловская, Челябинская, Ростовская и Тульская области, Республика Башкортостан: на них пришлось 52,1 % от общего объема реализации КПГ в России.

"Газпромом" подписаны договоры о сотрудничестве в сфере использования природного газа в качестве моторного топлива с Калужской, Орловской, Нижегородской и Тамбовской областями. Региональные законодательные акты, направленные на развитие локальных рынков КПГ, приняты в Москве, Ставропольском крае, Свердловской, Тамбовской, Калужской и Саратовской областях, а также в Республике Татарстан.

В настоящее время ведется продвижение газозаправочных мощностей в регионы Восточной Сибири и Дальнего Востока. АГНКС уже построены в Братске. Ведется проектирование метановой заправочной станции в Петропавловске-Камчатском. В перспективе намечено строительство АГНКС в Хабаровске, Благовещенске, Владивостоке, Южно-Сахалинске.

Управление информации ОАО "Газпром"

КАЧЕСТВО ТОПЛИВА – КАЧЕСТВО ЖИЗНИ

Дмитрий Ожегов, главный специалист по маркетингу направления ГБО ООО "РариТЭК"

В Москве в центральном офисе ОАО "Газпром" состоялось межотраслевое совещание о стимулировании развития использования газомоторного топлива. В мероприятии, которое вел председатель правления Алексей Миллер, приняли участие представители руководства профильных министерств РФ, ведущих нефтяных компаний, в частности, ОАО НК "Роснефть" и ОАО "ЛУКОЙЛ", крупных заводов–производителей автомобильной техники: ОАО "КАМАЗ", УК "Группа ГАЗ", концерна "Тракторные заводы", ООО "ё-Авто", а также ОАО "РЖД", исполнительной власти субъектов РФ, подразделений и дочерних организаций "Газпрома".

Перед совещанием его участники посетили выставку газобаллонных автомобилей на территории "Газпрома". Презентацию газобаллонных автомобилей КАМАЗ провел генеральный директор ООО "РариТЭК" Рафаэль Батыршин.

Было представлено 7 из 21 серийно выпускаемой модели ОАО "КАМАЗ":

1. Автокран КС-55713-5К-1 (6×6);
2. Автобус специальный НЕФАЗ-4208-10-41 (6×6);
3. Грузопассажирский автомобиль АРОК с КМУ (6×6);
4. Передвижной автогазовый заправщик (6×6);
5. Самосвал КАМАЗ-6520-34 (6×4);
6. Тягач седельный КАМАЗ-65116-34 (6×4);
7. Мусоровоз с задней разгрузкой minipac mk-2;
8. Автобус городской НЕФАЗ-5299-30-31.

Здесь же, на выставке, были показаны 10 единиц техники: автобусы "ЛИАЗ", "MAN", легковые автомобили "Фольксваген Caddy EcoFuel", "Мерседес Е 200", "Ё-концепт", "Ё-кроссовер" и другие, а также оборудование для АГНКС.

Участники совещания рассмотрели все основные аспекты, касающиеся развития рынка газомоторного топлива в России. В частности, речь шла о развитии производства газовых автомобильных двигателей и серийной автотехники, работающей на природном газе, о роли нефтяных компаний в расширении сети газовых заправок, а также о значении газификации автотранспорта для российских регионов.

В рамках темы совещания "Развитие производства газовых автомобильных двигателей и серийной техники" генеральный директор ОАО "КАМАЗ" Сергей Когогин сделал доклад "Производство газобаллонных автомобилей в ОАО "КАМАЗ".

Выступая на совещании, Алексей Миллер сказал: "На энергетической карте мира Россия является страной номер один по запасам газа, но по уровню использования газомоторного топлива она, к сожалению, находится лишь на 20 месте. У "Газпрома" уже есть опыт работы с газомоторным топливом в России на базе дочерних предприятий, но ключевой задачей сегодня является построение системы развития рынка газомоторного топлива в масштабах всей страны, объединив усилия всех заинтересованных сторон. Считаем, что для этого есть все предпосылки. Развитие использования газомоторного топлива в России станет частью Программы газификации регионов, в рамках которой у "Газпрома" отлажено взаимодействие практически со всеми субъектами РФ. Мы предлагаем уже с 2013 г. подписывать с ними Программы развития газификации и газоснабжения с обязательным разделом по газомоторному топливу. Таким образом, уже с начала следующего года мы могли бы перейти на качественно иной уровень работы по развитию рынка газомоторного топлива России. В первую очередь, ее необходимо вести в регионах, где есть города-миллионники".

Обсуждая меры организационного и финансового стимулирования использования газомоторного топлива, участники совещания особо отметили, что сегодня как никогда назрела необходимость развития соответствующей законодательной базы, государственного регулирования процесса перевода автотранспорта на газ и обеспечения синхронизации строительства газозаправочной сети с развитием рынка реализации нефтепродуктов.

По итогам совещания профильным подразделениям "Газпрома" дано поручение в кратчайшие сроки подготовить типовой раздел Программы развития газификации и газоснабжения регионов РФ, касающийся развития рынка газомоторного топлива.

ЕДИНАЯ СИСТЕМА ГАЗОСНАБЖЕНИЯ РОССИИ

Единая система газоснабжения (ЕСГ) России

Добываемый в России природный газ поступает в магистральные газопроводы, объединенные в Единую систему газоснабжения (ЕСГ) России.

ЕСГ является крупнейшей в мире системой транспортировки газа и представляет собой уникальный технологический комплекс, включающий в себя объекты добычи, переработки, транспортировки, хранения и распределения газа. ЕСГ обеспечивает непрерывный цикл поставки газа от скважины до конечного потребителя.

В состав ЕСГ входят 161,7 тыс. км магистральных газопроводов и отводов, 215 линейных компрессорных станций с общей мощностью газоперекачивающих агрегатов в 42 тыс. МВт, 6 комплексов по переработке газа и газового конденсата, 25 объектов подземного хранения газа.

Благодаря централизованному управлению, большой разветвленности и наличию параллельных маршрутов транспортировки ЕСГ обладает существенным запасом надежности и способна обеспечивать бесперебойные поставки газа даже при пиковых сезонных нагрузках.

Единая система газоснабжения России принадлежит "Газпрому".

Строительство магистрального газопровода (по девственным лесам)

Протяженности газопроводов хватит на то, чтобы обогнуть Землю 4 раза

ВОСТОЧНАЯ ГАЗОВАЯ ПРОГРАММА

Потенциал Дальнего Востока и Восточной Сибири

Камчатка

Восточная Сибирь и Дальний Восток составляют порядка 60 % территории Российской Федерации. Начальные суммарные ресурсы газа суши Востока России – 52,4 трлн м^3, шельфа – 14,9 трлн м^3. Вместе с тем, геологическая изученность газового потенциала региона является крайне низкой и составляет 7,3 % для суши и 6 % для шельфа.

Благоприятные геологические предпосылки открытия крупных месторождений, хорошие перспективы подготовки запасов и добычи газа, а также высокая значимость с точки зрения социально-экономического развития страны стали ключевыми причинами для определения Востока России регионом стратегических интересов Группы "Газпром". Запасы и ресурсы газа Восточной Сибири и Дальнего Востока позволяют организовать новые крупные центры газодобычи, обеспечивающие на длительный срок внутренние потребности восточных регионов России и экспортные поставки в страны Азиатско-Тихоокеанского региона.

Базовым документом для развития газовой отрасли на Востоке России является государственная Восточная газовая программа. Еще до ее официального утверждения "Газпром" приступил к фактической реализации заложенных в ней положений.

Восточная газовая программа

Государственная "Программа создания в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке единой системы добычи, транспортировки газа и газоснабжения с учетом возможного экспорта газа на рынки Китая и других стран АТР" (Восточная газовая программа) утверждена в сентябре 2007 г. приказом Министерства промышленности и энергетики РФ. Координировать деятельность по реализации Программы Правительство РФ поручило ОАО "Газпром".

Освоение газовых ресурсов и формирование газотранспортной системы на Востоке России:

1. Юрубчено-Тохомское. Запасы: 700 млрд м^3.
2. Собинско-Пайгинское. Запасы: 170 млрд м^3.
3. Ковыктинское. Запасы 2,000 млрд м^3.
4. Чаяндинское. Запасы 1,240 млрд м^3.
5. "Сахалин I–II". Запасы 900 млрд м^3.
6. Перспективные участки Сахалинского шельфа.

На Востоке России будут сформированы центры газодобычи в Красноярском крае, Иркутской области, Республике Саха (Якутия), Сахалинской области и Камчатском крае. Программой определено, что вместе с созданием центров газодобычи и единой системы транспортировки газа будут синхронно развиваться газоперерабатывающие и газохимические производства, в том числе мощности по производству гелия и сжиженного природного газа (СПГ).

Таким образом, газовая и перерабатывающая отрасли на Востоке России будут развиваться комплексно. Преимущества восточного газа, содержащего много ценных компонентов, будут использованы с максимальной эффективностью.

Ресурсная база "Газпрома" на Востоке России

"Газпром" располагает на Востоке России существенной ресурсной базой, позволяющей реализовывать крупные инфраструктурные проекты. В настоящее время "Газпрому", его дочерним и зависимым обществам принадлежит несколько десятков лицензий на право пользования участками недр в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. В том числе на право пользования недрами Чаяндинского месторождения в Якутии, Ковыктинского и Чиканского месторождений в Иркутской области, Собинского месторождения в Красноярском крае, Киринского и Южно-Киринского месторождений на шельфе о. Сахалин.

Для увеличения ресурсной базы "Газпром" ведет геологоразведку в Красноярском и Камчатском краях, Иркутской области, в Республике Саха (Якутия) и на шельфе Охотского моря. К 2030 г. в Сибирском и Дальневосточном федеральных округах "Газпром" планирует прирастить до 7 трлн м^3 газа.

Приоритетом работы "Газпрома" на Востоке и базовым принципом Восточной газовой программы является первоочередное газоснабжение российских потребителей.

Реализация "Газпромом" Восточной программы

Чиканское месторождение (Иркутская область). В 2008 г. введено в опытно-промышленную эксплуатацию. Прорабатываются вопросы создания газотранспортных мощностей, в том числе для обеспечения природным газом городов Саянск, Ангарск и Иркутск.

Собинское месторождение (Красноярский край). Завершены геологоразведочные работы, ведется подсчет запасов. Прорабатывается возможность создания на базе газа Собинского месторождения газоперерабатывающего и газохимического комплексов.

Чаяндинское месторождение (Республика Саха (Якутия)). Уникальное по запасам газа месторождение в Якутии, содержащее также значительные объемы гелия. Проводятся геологоразведочные работы. В соответствии с технологической схемой разработки месторождения наиболее оптимальный вариант добычи – 25 млрд м^3 газа в год. Начало добычи нефти запланировано на 2014 г., газа – 2016 г.

В 2012 г. "Газпром" приступит к строительству газопровода "Якутия–Хабаровск–Владивосток". Прорабатываются вопросы создания на базе газа Чаяндинского месторождения газоперерабатывающих мощностей, а также мощностей по производству СПГ в Приморском крае.

Газоснабжение Камчатки. "Газпром" ведет обустройство Кшукского и Нижне-Квакчикского месторождений на западном побережье Камчатского полуострова. В сентябре 2010 г. введен в эксплуатацию магистральный газопровод "Соболево–Пе-

тропавловск-Камчатский", начались поставки газа в краевой центр. Проект также предусматривает строительство распределительных сетей в г. Петропавловске-Камчатском и газификацию населенных пунктов вдоль трассы газопровода. "Газпром" ведет поисково-разведочные работы на Западно-Камчатском участке шельфа.

Сахалинский шельф является наиболее подготовленным к началу добычи и организации поставок газа потребителям Дальнего Востока России.

"Сахалин-2". Крупный интегрированный СРП проект, осуществляемый международным консорциумом. Основным акционером проекта является "Газпром". В рамках проекта "Сахалин-2" был построен первый в России завод по производству СПГ. Поставки российского СПГ зарубежным потребителям начались в 2009 г. В 2010 г. завод СПГ вышел на проектную мощность – 9,6 млн тонн СПГ в год. "Роялти" и доля Российской Федерации в прибыльной продукции будут направлены на газоснабжение Дальнего Востока.

"Сахалин-3". В 2009 г. Правительством РФ принято решение о передаче "Газпрому" лицензий на Киринский, Восточно-Одоптинский и Аяшский блоки проекта. Ведутся геологоразведочные работы. На Киринском месторождении (лицензия получена в 2008 г.) проводятся работы по обустройству, начало добычи запланировано на 2012 г. В 2010 г. на Киринском участке открыто крупное Южно-Киринское месторождение. Запасы месторождений "Сахалина-3" станут одним из источников газа для газотранспортной системы "Сахалин–Хабаровск–Владивосток".

Газотранспортная система (ГТС) "Сахалин–Хабаровск–Владивосток". ГТС является одним из первоочередных объектов Восточной газовой программы и необходима для развития газоснабжения Хабаровского края и Сахалинской области, организации газоснабжения Приморского края. В сентябре 2011 г. в точном соответствии со сроками, установленными Правительством РФ, первый пусковой комплекс ГТС был введен в эксплуатацию, начались поставки газа потребителям Владивостока.

Протяженность первого пускового комплекса ГТС составила 1350 км, производительность – 6 млрд м^3 газа в год. В дальнейшем система сможет обеспечить транспортировку около 30 млрд м^3 са-

Владивосток

халинского газа. ГТС позволяет обеспечить газом крупных промышленных потребителей сразу в нескольких дальневосточных регионах, начать масштабную газификацию. Созданы условия для организации поставок газа в страны АТР.

Газотранспортная система "Сахалин–Хабаровск–Владивосток" позволит обеспечить газом большинство потребителей Хабаровского и Приморского краев, Еврейской АО и Сахалинской области

Развитие газификации на Востоке

Газификация регионов Российской Федерации – одно из наиболее приоритетных направлений деятельности ОАО "Газпром". Работа "Газпрома" по газификации российских регионов направлена на достижение максимального экономически оправданного уровня газификации РФ. Несмотря на значительные ресурсы природного газа, средний уровень газификации Восточной Сибири и Дальнего Востока не превышает 7 %, тогда как в целом по России он составляет 63,1 %. Такое положение должно быть изменено.

В настоящее время из четырнадцати регионов Восточной Сибири и Дальнего Востока с одиннадцатью "Газпром" подписал Соглашения о сотрудничестве и с десятью – Договоры о газификации. В 2007 г. разработана Генеральная схема газоснабжения и газификации Дальневосточного федерального округа. В 2009 г. "Газпромом" завершена разработка Генеральных схем одиннадцати регионов Восточной Сибири и Дальнего Востока, в 2010 – еще двух.

Генеральными схемами предусматривается комплексный подход к газификации регионов Восточной Сибири и Дальнего Востока. Наряду с сетевым природным газом предполагается широко использовать сжиженный углеводородный и природный газ.

С 2008 г. впервые в программу газификации были включены регионы Дальнего Востока и Восточной Сибири. Среди них – Красноярский край, Республика Саха (Якутия), Хабаровский край и Сахалинская область. С 2009 г. в Программу в том числе дополнительно вошли Приморский край, Камчатский край и Еврейская автономная область.

ЗАПРАВОЧНЫЕ СТАНЦИИ СПГ/КПГ ДЛЯ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ, РАБОТАЮЩИХ НА ПРИРОДНОМ ГАЗЕ: оптимальная современная альтернатива для заправки горючим транспортных средств

Фирма Vanzetti Engineering (Италия), международный лидер в области проектирования и производства криогенных насосов и атмосферных испарителей для работы с СПГ, разрабатывает технологии и оборудование для применения в автомобильном секторе.

На рынке транспортных средств, работающих на природном газе, существует два направления, в соответствии с которыми развиваются технологии сжиженного природного газа:

СПГ в сжиженном состоянии заправляется в криогенные резервуары на борту транспортного средства на заправочных станциях (АЗС СПГ) и далее через систему ГБО используется в двигателях;

СПГ регазифицируется, с помощью компрессора сжимается до 250 бар и далее заправляется в газовые баллоны автомобиля, работающего на КПГ.

АГНКС, работающие от СПГ, как источника газа

АГНКС, работающие на привозном СПГ, обеспечивают два основных преимущества:

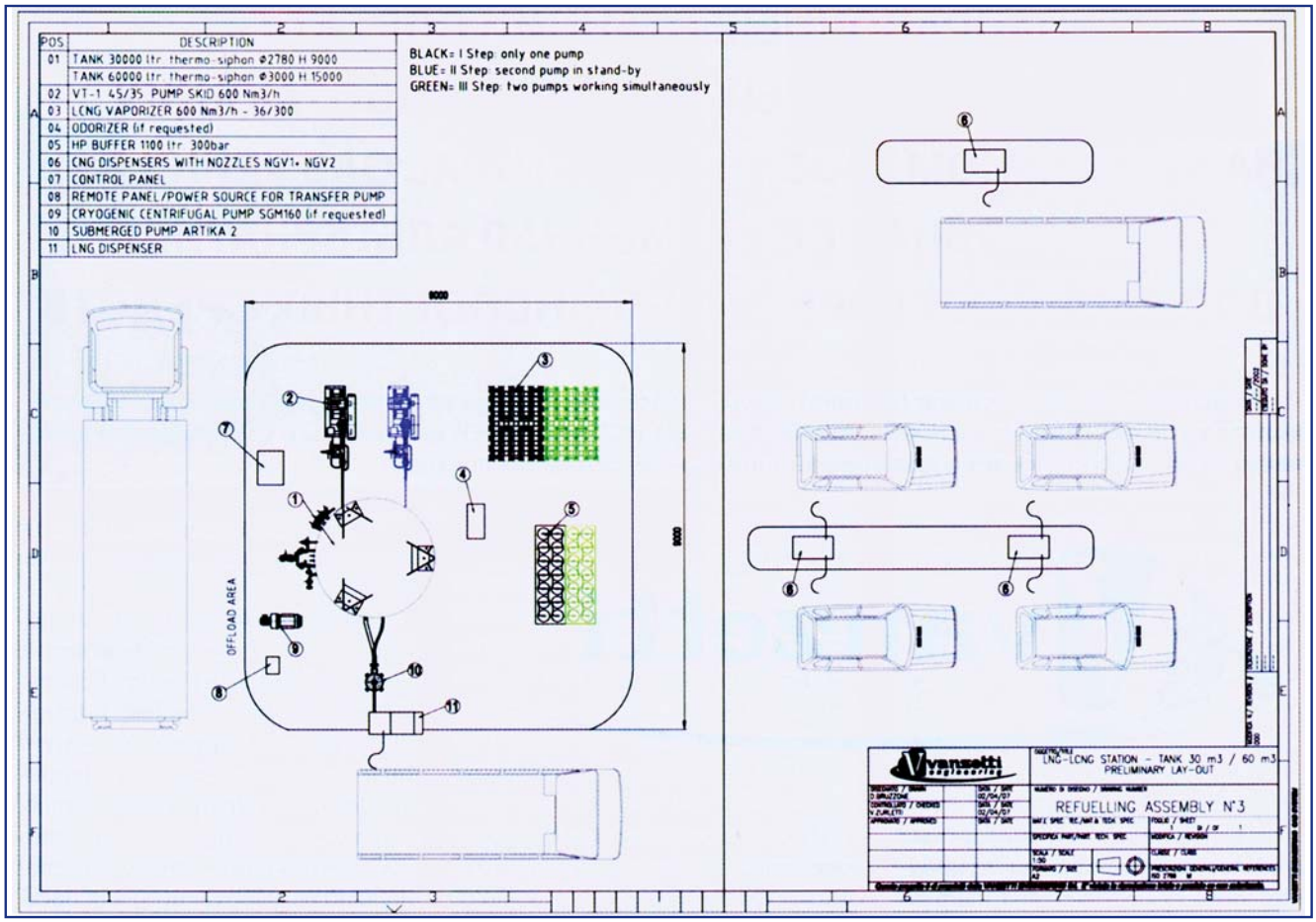
– логистика: возможность увеличить количество заправочных станций КПГ, благодаря высокой гибкости доставки СПГ в криогенных автоцистернах, туда, где нет газопровода;

– энергопотребление: важно сопоставить энергопотребление АГНКС (где газ поступает из трубопровода под низким давлением, сжимается до 250 бар на заправочной станции) и регазификации СПГ, где регазифицированный природный газ сжимается (компримируется) до 250 бар криогенными насосами и далее заправляется в баллоны автомобиля с давлением 200 бар. В этом случае достигается экономия энергии до 75 %;

– эксплуатационные затраты: ориентировочная экономия до 75 %.

Гибкость, надежность и повышенное энергосбережение обеспечиваются за счет использования инновационной модульной насосной системы ф. Vanzetti Engineering, отличающейся широкой номенклатурой типоразмеров, а также апробированного насосного узла в базовом исполнении, специально разработанного для обеспечения высокой эффективности и простоты техобслуживания; его можно использовать в различных конфигурациях – моно, с тремя или пятью узлами.

Для крупногабаритных заправочных станций предлагается второе инновационное решение, внедренное ф. Vanzetti Engineering: монтаж бустерного насоса (погружной центробежный насос) для подпитки общей всасывающей линии, что позволяет увеличить эффективность и надежность насосной системы, а также упрощает подсоединение



ко всем видам стационарных криогенных резервуаров для хранения газа.

Заправочные станции СПГ

Станции для заправки СПГ (жидкость–жидкость) предназначены для обслуживания инновационных транспортных средств, уже оснащенных бортовыми криогенными резервуарами.

Преимущества автомобилей, работающих на СПГ и оснащенных бортовыми криогенными резервуарами, по сравнению с автомобилями, работающими на КПГ:

– большое снижение веса и габаритов: размеры бортового криогенного резервуара аналогичны размерам традиционного бака для дизельного топлива при удельном весе СПГ всего лишь 0,5 кг/л;

– существенное увеличение эквивалента хранимого на борту топлива, что увеличивает пробег автомобилей на СПГ вдвое против пробега на КПГ;

– существенное расширение типов обслуживаемых автомобилей: легковые, грузовые, автобусы и т.д.;

– существенное энергосбережение на заправочных станциях, выше 50 % по сравнению с традиционными АГНКС.

Основной комплектующей частью, спроектированной ф. Vanzetti Engineering для заправочных станций СПГ, является "погружной насос для СПГ", мод. "ARTIKA 2", смонтированный внутри криогенного резервуара с вакуумной изоляцией.

Погружной насос (который можно использовать и в качестве бустерного насоса, см. выше) герметичный, не имеет динамических уплотнителей и сальников (холодный торец без сальника), монтируется в стационарном криогенном резервуаре и полностью погружен в криогенную среду. При таких условиях насос может постоянно находиться в условиях холода и в состоянии постоянной готовности к немедленному запуску без необходимости системы для выпуска уплотнительного газа.

Многоцелевые заправочные станции

Путем монтажа в одной заправочной станции обеих описанных выше систем – для АГНКС и АЗС-СПГ, ф. Vanzetti Engineering сформировала новую станцию для заправки всех типов транспортных средств, работающих на природном газе, т.е. "классических" автомобилей, оснащенных бортовыми газовыми баллонами для КПГ, и ав-

томобилей "последнего поколения", оснащенных бортовыми криогенными резервуарами для СПГ.

Благодаря этим современным решениям, все работающие на природном газе транспортные средства, включая паромы, рыболовецкие суда и пр., могут быть удобно заправлены на многоцелевых заправочных станциях Vanzetti Engineering.

Инновационные модульные "насосные системы для СПГ"

Для того, чтобы полностью удовлетворить требованиям гибкости, надежности и энергосбережения, фирма Vanzetti Engineering предлагает несколько инновационных решений в области оборудования и прикладных решений. Вышеназванные цели обеспечиваются за счет применения инновационных модульных насосных систем различных типоразмеров и двух базовых насосных узлов, апробированных и компонуемых в группы по 1–5 насосов (VT-1 и VT-55).

Фирма Vanzetti Engineering разработала две модели поршневых криогенных модульных насосов высокого давления: VT-1 и VT-55, отличающихся высокими эксплуатационными качествами и простотой техобслуживания. Два специальных модульных насоса (моно, 3...5 насосов) предназначены для широкого диапазона применений СПГ.

Серия VT-1, в конфигурации с 1...3 узлами, предназначена для применений с расходом СПГ 3,6...55,8 л/мин – рассчитана на спускное давление до 420 бар.

Серия VT-55 в конфигурации с 1...5 узлами, с параллельной работой узлов, общим валом и эксцентриком для каждого коллектора рассчитана на расход СПГ от 20 до 260 л/мин – спускное давление до 420 бар.

Основные характеристики VT-1 и VT-55:

– простота конструкции и простота обращения с холодным торцом;

– легковесность; пониженный вес обеспечивает быстрое охлаждение насоса и сокращает потери газа;

– повышенная надежность и устойчивость к напряжению в холодном торце, подверженном высокому давлению, без приварки комплектующих;

– удобство эксплуатации: уплотнители поршня предварительно собираются в самоцентрующейся кассете, и при проведении планового техобслуживания оператор должен лишь снять старую кассету и установить новую.

ЗЕМЕЛЬНЫЕ УЧАСТКИ ПОД СТРОИТЕЛЬСТВО АЗС/АГЗС/КРИОАЗС

Основные проблемы и пути их решения

На сегодняшний день существующая сеть АЗС/АГЗС до конца не отвечает объему рынка, поэтому развитие этого сектора продолжает быть актуальным. В целом, вопрос получения земельных участков можно разделить на две категории: приобретение земельных участков или существующих объектов под реконструкцию на вторичном рынке и взаимодействие с администрациями

Купля-продажа

В случае приобретения земельного участка с целью строительства АЗС (при наличии тех. условий) проблем с оформлением земельно-правовых отношений практически не возникает. Организация сталкивается лишь с перерегистрацией, процедура которой довольно хорошо отлажена в ответственных органах и задержек не вызывает.

В случае же приобретения земельных участков с существующими объектами можно отметить и плюсы, и минусы.

Плюс – это возможность получения во владение или пользование готового сформированного земельного участка с действующим автозаправочным комплексом (АЗК), пригодным к эксплуатации после проведения работ по ребрендингу или реконструкции объекта.

Минус – это различного рода сложности, с которыми компаниям приходится сталкиваться при оформлении и согласовании проведения работ по реконструкции объекта (перепланировка внутренних помещений, замена резервуарного парка и др.).

Тендеры и конкурсы

Если земельный участок получен по итогам тендеров или конкурсов – столкновение с "подводными камнями" практически неизбежно.

Отчасти проблемы возникают из-за отсутствия единой концепции развития ТЭК (несогласованность существующих программ ТЭК и "Автодор"). Но приходится сталкиваться и с другими проблемами. Участки, выделяемые по итогам конкурсов, как правило, не проходят предварительную проверку на возможность размещения автозаправочных комплексов. После проведения тендерных процедур зачастую выясняется невозможность размещения на них объектов по экологическим или иным причинам. Нередко отсутствуют четкие ориентиры месторасположения будущего объекта, а также не исключена вероятность того, что участки, выставленные на конкурс, уже переданы в аренду или право на получение данного участка имеет ограничения.

По мнению специалистов "Лукойл Центрнефтепродукт", перечисленные проблемы необходимо решать на уровне законодательства и региональных органов исполнительной власти, которые, как минимум, должны обеспечить надлежащий контроль за проведением конкурсов и их результатов.

Аренда

По ряду обстоятельств, связанных с долговременностью разработки проектной документации и ее согласования в ответственных органах, при использовании краткосрочной аренды арендатор не успевает освоить участок и провести строительство объекта за предоставленные договором сроки. Это формирует риск отказа арендодателя (администрации муниципального образования) в пролонгации договора по причине неосуществления строительства, объекта или других факторов. А также провоцирует значительные затраты компании на нереализованные проекты.

Предоставление земельных участков под строительство объектов на долгосрочный период (долгосрочная аренда) позволяет частично избежать вышеобозначенных проблем. Кроме того, наиболее перспективные участки, находящиеся в аренде, могут быть в последствии выкуплены в собственность.

Арендные платежи

Как известно, арендная плата за пользование земельным участком рассчитывается в зависимости от ка-

дастровой стоимости земельного участка и корректируется ежегодно. В свою очередь, кадастровая стоимость зависит от категории земель, максимальную кадастровую стоимость имеют земли населенных пунктов, а именно – города.

По этой причине муниципальные образования нередко де-юре расширяют черты населенных пунктов для искусственного увеличения налоговых платежей за участки, расположенные в границах этих территорий. Арендная ставка в подобных случаях увеличивается в 3–4 раза.

Подобное расширение иногда становится даже абсурдным: например, в Московской области встречаются территории городских округов, ближайший населенный пункт от которых находится в 15–20 км, а размер арендной платы там такой же, как и в центральной части населенного пункта.

Государственный земельный кадастр

Отдельно рассмотрим проблемы, возникающие при взаимодействии со структурами, ведущими государственный земельный кадастр.

С момента вступления в силу Федерального закона РФ от 24 июля 2007 г. № 221 "О государственном кадастре недвижимости" изменилась процедура постановки на кадастровый учет земельных участков и процесс межевания земель. Структура была создана для упорядочения налогообложения и структурирования информации о наличии о земельных участках, их собственниках и пользователях. Особенность изменений, появившихся со вступлением в силу названного закона, стало появление дежурной кадастровой карты России, на которую в интерактивном режиме наносятся в графической форме все земельные участки страны, а также в форме базы данных, информация о собственниках и владельцах.

Интерактивная кадастровая карта позволяет систематизировать всю информацию о землях на рассматриваемых территориях и анализировать развитие территорий, но не защищена от некорректного внесения данных (кадастровых ошибок), исправление которых недостаточно отрегулировано нормативно-правовыми документами.

Проблема взаимодействия органов муниципальных образований с органами Роснедвижимости, в частности в Московской области, заключается в длительности процедуры внесения изменений в адресный регистр, категории использования земель, наименования землепользователей и форм собственности. Это затягивает сроки проведения других работ.

Кроме того, приходится решать проблему согласования границ природоохранных территорий, а также проблему информационного взаимодействия. Из-за того что вся информация обрабатывается в центральном управлении Роснедвижимости по Московской области и количество участков слишком велико, сроки получения кадастровых паспортов увеличиваются с положенных по закону 20 рабочих дней до полугода.

Реконструкция в Москве

Ограничения по площади земельных участков городских объектов, как правило, не позволяют организовать их полную реконструкцию с увеличением торговых площадей, строительством новых объектов, предоставляющих услуги дополнительного сервиса (автомойки, автосервисы и т. п.). Соответственно целью проведения реконструкции объектов является замена обветшавших резервуарных парков, обновление внешнего вида фасадов зданий.

Согласно постановлению правительства Москвы от 25.04.2006 г. №272-ПП, в течение 30 дней с даты государственной регистрации изменений в договоре аренды земельного участка (в части изменения вида разрешенного использования с эксплуатации АЗС на реконструкцию АЗС) осуществляется арендная плата за земельный участок в размере 30 % от кадастровой стоимости за 1 год действия договора аренды. В последующие годы ставка соответствует 1,5 % от кадастровой стоимости. В Москве этот единовременный платеж в 2 раза превышает затраты на проведение реконструкции и ввод объекта в эксплуатацию.

Существующая ситуация может привести к тому, что через некоторое время городские АЗС будут не только иметь устаревший внешний вид, но и станут опасными для эксплуатации.

90 % АЗС "ЛУКОЙЛа", эксплуатируемых в Москве, были приобретены на вторичном рынке и не соответствуют полным корпоративным стандартам компании, поэтому программа реконструкции АЗС направлена не только на изменение внешнего вида объектов, но и на улучшение экологической ситуации в городе. Однако постановление правительства Москвы от 27 января 2009 года №46-ПП предусматривает высокие платежи за право реконструкции – от 15 до 70 млн руб. за объект. Как следствие, затраты на выкуп прав аренды иногда превышают стоимость полной реконструкции объектов.

В аналогичном положении находятся все компании, работающие на рынке розничной реализации нефтепродуктов в Москве ("АГЗК+АТ" – и не только в Москве). По мнению специалистов "ЛУКОЙЛ-Центрнефтепродукта", необходимо совершенствование системы земельного кадастра; установление четких правил, присущих для каждого муниципального образования, в области земельных отношений; консолидация в принятии решений контролирующих и согласующих служб, тщательная проработка проектов размещения АЗС; надлежащий контроль за проведением конкурсов и их результатов; пересмотр некоторых нормативов; создание единой программы ТЗК и снижение налогового бремени для компаний, вынужденных реконструировать свои АЗС.

350 ЛЕТ ОБЩЕСТВЕННОМУ ТРАНСПОРТУ

Виталий Орлов, минский читатель Вашего издания, инженер городского транспорта

"В наступившем году отмечается 350-летие общественного транспорта, причем, уважаемые читатели, летопись времени сохранила даже точный день этого выдающегося события – 18 марта 1662 года. Само предложение о том, чтобы в определенное время по установленным маршрутам проезжали транспортные средства, перевозящие горожан за умеренную плату, исходило от знаменитого французского ученого Блеза Паскаля. И 350 лет назад в Париже, 8-местные открытые кареты (carosses a cinq sous), стоимость проезда в которых составляла 5 су, связали Люксембургский дворец с тогдашним пригородом Сент-Антуан.

В свете столь яркой памятной даты мы бы хотели предложить Вашему вниманию рассказ об этом событии по книге Б.Н. Тарасова о Блезе Паскале (серия ЖЗЛ), полагая, что это станет нашим скромным вкладом в юбилей отрасли, как и сохранение благодарной памяти о выдающемся ученом, мыслителе (замыслу которого все мы оказываемся обязаны возникновению городского транспорта, с середины 1980-х гг. переживающему подлинное возрождение, имея в виду, в первую очередь, массовое восстановление трамвайного движения в промышленно-развитых странах)". И далее из книги Б.Н. Тарасова:

"Еще осенью прошлого года в разговоре с герцогом де Роанне у Паскаля возникла идея устроить в Париже дешевый способ передвижения (многоместные "кареты по пять су", названные впоследствии омнибусами: от латинского omnibus – для всех). Идея понравилась герцогу, и он возглавил деловую часть предприятия, вокруг которого стали собираться многочисленные подрядчики.

7 февраля 1662 г. предприимчивые акционеры получили королевскую привилегию, одобрявшую общественное каретное движение, а 18 марта открылся первый маршрут – от ворот аристократического предместья Сент-Антуан до Люксембургского дворца. Вот как сразу после открытия в письме к одному из компаньонов сообщает об этом сестра Паскаля Жильберта, взяв перо вместо брата, не способного держать его в руках:

– Торжественная процедура, начавшаяся в семь часов утра, сопровождалась одновременно помпезностью и охранительными предосторожностями. Так ко дворцу, перед которым расположились четыре кареты (три кареты находились у ворот предместья), прибыли два комиссара полиции и парижский прево в сопровождении более десяти лучников и стольких же конников. Когда все было готово к началу движения, один из комиссаров произнес торжественную речь, в которой отметил общественную выгоду нового мероприятия и от имени короля пригрозил кучерам строгим наказанием, если те вздумают произнести хоть одно бранное слово. Затем кучера облачились в широкие голубые плащи с вышитым на них королевским оружием, и первый экипаж, в котором находился прево и специальный часовой, отправился в путь.

А за первым экипажем с интервалом в четверть часа последовали и остальные три (в каждом из них также находился часовой), а лучники и конники растянулись по всему маршруту. У ворот предместья Сент-Антуан была проведена точно такая же церемония.

На близлежащих улицах и на Новом Мосту вскоре образовалась толпа народа, сквозь которые запоздавшему зеваке было трудно протиснуться, чтобы поглядеть на невиданное доселе зрелище. Везде, пишет Жильберта, были видны только смеющиеся и радостные лица, а ремесленники, как в праздничные дни, бросали работу и ничего не делали.

Мероприятие, по ее мнению, настолько удалось, что уже в первое утро кареты оказались заполненными до отказа и в них можно было даже заметить несколько женщин. Но этот же успех составлял и самое большое неудобство: люди мерзли на улице, ожидая карету, а она прибывала переполненной. Приходилось утешаться, что через четверть часа прибудет другая, однако и другая и следующая также полны, и люди были вынуждены идти пешком. И это не преувеличение, заверяет Жильберта компаньона своего брата, так как она сама оказалась в подобном положении, когда собралась навестить больного Блеза.

Успех, заканчивает она письмо, превзошел все ожидания. О дальнейшем ходе дела Жильберта обещает регулярно сообщать вместо брата: он и сам бы с радостью сделал это, если бы только мог писать.

Вскоре количество маршрутов стало увеличиваться, а неутомимый Лоре в своей "Исторической музе" сообщал парижанам, что отныне им предоставлены невероятные и к тому же дешевые удобства в виде карет по пять су, запряженных прекрасными лошадьми, которые от предстоящей работы могут превратиться в кляч.

Несмотря на удачное начало предприятия, компаньоны не решились до полного завершения дела выплатить Паскалю соответствующую сумму, и он вынужден помогать голодающим в Блуа, исходя из наличных средств.

Заслуги Паскаля как одного из изобретателей общественного транспорта были своеобразно отмечены в XX веке во Франции, когда в 1930-е годы здесь даже выпускались книжечки автобусных билетов с его изображением".

Б.Н. Тарасов *"Паскаль" (серия "ЖЗЛ", М., 1979)*