РАЗДЕЛ X. ХИМИЯ

Агазаде Е.Д., Джафаров Р.П., Абдуллаев С.Э., Гасанов Э.К.
Оптимизация процесса получения консервационных жидкостей на основе
жидкого каучука

Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
(Азербайджан, Баку)

doi 10.18411/scc-30-09-2017-16

idsp 000001:scc-30-09-2017-16

Аннотация

В среде турбинного масла из жидкого каучука и ингибиторов разного состава были приготовлены консервационные жидкости и исследованы их защитный эффект от коррозии. На основании экспериментальных данных разработана регрессионная математическая модель, отражающая влияние основных технологических факторов, к числу которых относится соотношение природных нефтяных кислот с полиэтилен-полиаминами (моль/моль) а также концентрация ингибитора (%), на показатели процесса. Проведен статистический анализ полученных моделей, доказана адекватность разработанных уравнений экспериментальным данным. Найдены оптимальные значения входных переменных, при которых достигаются максимальные значения выходных параметров.

Ключевые слова: оптимизация, регрессионная математическая модель, консервационная жидкость

Abstract

In this proceeding, the compositions of the T-30 turbine oil with liquid rubber, the complex of polyethylene polyamine with natural petroleum acid (NPA) and nitrocompounds have been investigated in different ratio and contents as conservative liquids. On the bases of experimental data has been developed the regression mathematical model reflecting the ratio of the major factors (NPA and polyethylene polyamine, as well as their concentrations) for the indications of the process. Statistical analysis of the obtained models was held, proved the adequacy of the developed equations to the experimental data. Optimal importance of relations of components and their concentrations leading to the best protective properties from corrosion was found.

Keywords: optimization, regression mathematical model, conservative liquids

Введение

Большинство ингибиторов, применяемых во многих отраслях нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности с целью защиты от коррозии металлосодежащих технологических сооружений, представляют собой сложные азотсодержащие соединения [1;2]. Ингибитор в составе консервационных жидкостей, охватывающих металлическую поверхность, благодаря способности хемосорбции пассивирует процессы, уменьшая растворимость, а также создает комплекс в сфере влияния, что способствует образованию защитного слоя, тем самым предотвращая коррозию металла. Особенно актуально в последние годы применение реагентов композиционного состава в качестве ингибиторов коррозии [3-5].

В настоящей работе представлено решение по оптимизации состава ингибиторов на основе обработки экспериментальных данных методами математической статистики.

Экспериментальная часть

При участии жидкого каучука и нитросоединений, полученных на основе α -олефинов $C_{14}H_{28}$, ПНК и комплекса полиэтиленполиамины в турбинном масле Т-30 были изготовлены и исследованы в качестве консервационных жидкостей композиции различных соотношений и составов[6;7]. В синтезе амидоаминов ($T=130-140^{\circ}C$) относительность молей исходных реагентов ПНК к диэтилэнтриамин (ДЭТА), тетраэтилэнтетрамин (ТЭТА) и полиэтиленполиамин ПЭПА был разным. Вследствие добавки к полученным веществам алифатических нитросоединений при участии жидкого каучука была изготовлена композиция. Количество активных компонентов, составляющих композицию взяты в соотношении 1:1:1 (масса). Жидкий каучук, используемый в процессе, был получен на основе стереорегулярного 1,4-цисполибутадиена(низкомолекулярный, МВ ~ 1800-3000; 1,4 цис-75 ~ 80%; 1,4 транс-18 ~ 22%;),обладающего широкой сферой применения в промышленности[8;9]. Нитросоединение, в оптимальных условиях было синтезировано $C_{14}H_{28}$ α -олефинам к линейной структурой(полученные из олигомеризации этилена) под воздействием нитратной кислоты(нитрит-натрия являясь инициатором). В качестве среды растворителя использовалось турбинное масло марки "Т-30".

Испытательные процессы были осуществлены в рамках определенных стандартов в одном из современных технологических устройств- испытательной камере "CORROSION-BOX-1000E". Опыты в испытательной камере были проведены в условиях соблюдения определенных параметров в двух фазах: в фазе конденсации и атмосферной фазе. Для непрерывного осуществления опыта в испытательной камере стандартные параметры регулируются при помощи электронных приборов. К этим параметрам в фазе конденсации относятся температура камеры и срок опыта, а в фазе окружающей среды - температура увлажнителя, срок опыта и температура камеры.

Результаты и обсуждение

Для установления количественных соотношений, отражающих влияние основных факторов технологического режима к числу которых относятся соотношение ПНК:ПЭПА(X_1 , моль/моль) и концентрация ингибитора (X_2 ,%) на показатель процесса (Y продолжительность защиты от коррозии в камере,сутки), был использован метод активного планирования эксперимента с последующей математико – статистической обработкой экспериментальных данных [10].

В таблицах 1, 2, 3 приведены матрицы планирования и результаты экспериментов для трех видов образцов полученных на основе амидоаминов. (Символы "+", "-", "0" – кодирование значения верхнего, нижнего и базового уровней).

Предварительно были выбраны пределы изменений входных переменных: $1:1 \leq X_1 \leq 5:1$ моль/моль; $3\% \leq X_2 \leq 10\%$

Таблица 1

Матрица планирования и результаты экспериментов для амидоаминов на основе ПНК:ПЭПА

№ опыта	Входные переменные				Выходной параметр, сутки	
	кодированные		натуральные			
	X ₁	X ₂	Z ₁ ,моль/моль	Z ₂ %	Y _{1 эксп}	Y _{1 расч}
1.	+	+	5:1	10	297	295
2.	–	+	1:1	10	415	416
3.	+	–	5:1	3	155	152
4.	–	–	1:1	3	197	198
5.	0	0	3:1	6,5	266	265

Таблица 2

Матрица планирования и результаты экспериментов для амидоаминов на основе ПНК:ДЭТА

№ опыта	Входные переменные				Выходной параметр, сутки	
	кодированные		натуральные			
	X1	X2	Z1моль/моль	Z2 %	У2 эксп	У2расч
1.	+	+	3:1	10	316	318
2.	–	+	1:1	10	337	340
3.	+	–	3:1	3	157	156
4.	–	–	1:1	3	179	176
5.	0	0	2:1	6,5	250	251

Таблица 3

Матрица планирования и результаты экспериментов для амидоаминов на основе ПНК:ТЭТА

№ опыта	Входные переменные				Выходной параметр, сутки	
	кодированные		натуральные			
	X1	X2	Z1 моль/моль	Z2 %	У3эксп	У3 расч
1.	+	+	4:1	10	301	303
2.	–	+	1:1	10	344	345
3.	+	–	4:1	3	159	155
4.	–	–	1:1	3	181	180
5.	0	0	2,5:1	6,5	252	253

Математическое выражение зависимости параметра оптимизации от входных независимых переменных представлено в виде регрессионного уравнения:

$$Y_k = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n a_{ij} x_i \cdot x_j \quad (1)$$

Где Y_k – параметр оптимизации; X_i, X_j – кодирование обозначения факторов модели: n – число факторов; a_0 – свободный член в уравнении регрессии a_i, a_{ij} – коэффициенты, соответственно линейного эффекта и парного взаимодействия факторов: k – число выходных параметров.

Для определения коэффициентов уравнения (1) была использована программа S – plus 2000 Professional [11], разработанная компанией Mathworks для автоматизированной математической обработки экспериментально полученных данных, т.е. статистического анализа данных расчета коэффициентов регрессии.

Обработка экспериментальных данных позволила определить значения коэффициентов уравнения (1) (табл. 4.)

Таблица 4

Численные значения коэффициентов уравнения регрессии

Y_k	a_0	a_1	a_2	a_{12}
У1	266	-40	90	-19
У2	250	-14,5	83	-3,5
У3	252	-21,5	76,5	-5,5

По значениям линейных коэффициентов можно судить о степени влияния отдельных факторов на критерий оптимизации.

Оценку значимости коэффициентов регрессии определяли при помощи критерия Стьюдента [12]

$$t = a_{ik} / S_k \geq t_T \quad (2)$$

Где t_T – табличное значение критерия Стьюдента; SK – дисперсия ошибки коэффициента регрессии, определяемая по формуле:

$$Sk = \sqrt{\frac{S_{k \text{ воспр}}^2}{N}}, \quad (3)$$

Где N – количество опытов в матрице; $S_{k \text{ воспр}}^2$ – дисперсия воспроизводимости, определяемая по формуле:

$$S_{k \text{ воспр}}^2 = \frac{1}{m-1} \cdot \sum_{j=1}^m (y_j^p - y_j^3)^2 \quad (4)$$

Где m – число повторений опытов в центре плана, т.е. на базовом уровне; Y_j^p, Y_j^3 – расчетные и экспериментальные значения функции отклика в j -м опыте.

Зная средние значения выходных параметров в центре плана $Y_{1cp} = 266$, $Y_{2cp} = 250$, $Y_{3cp} = 252$ и подставляя их в формулу (4) определили значения дисперсий воспроизводимости: $S_{1 \text{ воспр}}^2 = 0,307$; $S_{2 \text{ воспр}}^2 = 0,707$; $S_{3 \text{ воспр}}^2 = 1,125$; Подставляя числовые значения дисперсий воспроизводимости в формулу (3) определили:

$$S_1 = 0,278; S_2 = 0,42; S_3 = 0,532$$

Зная значения S_1, S_2, S_3 и подставляя их в формулу (2), определили расчетные значения критерия Стьюдента “ t ” для каждого коэффициента.

Расчеты показали, что все коэффициенты значимые. С учетом этого уравнения регрессии принимают вид:

$$Y_1 = 266 - 40 \cdot X_1 + 90 \cdot X_2 - 19 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (5)$$

$$Y_2 = 250 - 14,5 \cdot X_1 + 83 \cdot X_2 - 3,5 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (6)$$

$$Y_3 = 252 - 21,5 \cdot X_1 + 76,5 \cdot X_2 - 5,5 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (7)$$

Гипотезу об адекватности модели (5)÷(7) проверяли по критерию Фишера:

$$F_{kr} = S_{k \text{ ост}}^2 / S_{k \text{ воспр}}^2 \leq F_{\text{табл}} \quad (8)$$

Где $S_{k \text{ ост}}^2$ – остаточная дисперсия, определяемая по формуле:

$$S_{k \text{ ост}}^2 = \sum_{j=1}^N \frac{(y_j^p - y_j^3)^2}{N - l} \quad (9)$$

Где l – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии; Y_j^p, Y_j^3 – расчетные и экспериментальные значения функции отклика в j -м опыте; N – количество опытов в матрице.

Подставляя численные значения в уравнения (9) и (8), получили:

$$S_{1 \text{ ост}}^2 = 1,1; S_{2 \text{ ост}}^2 = 1,5; S_{3 \text{ ост}}^2 = 3$$

$$F_{1p} = 3,58; F_{2p} = 2,12; F_{3p} = 2,67$$

Сравнивая найденные значения F_{kr} с табличными при выбранной доверительной вероятности 95% и числах степеней свободы $f_1=1$ и $f_2=2$, видим, что расчетные значения меньше табличного $F_{\text{табл}} = 19,1$. Это свидетельствует о том, что уравнения (5), (6) и (7) адекватно описывают поверхность отклика. Следовательно, они могут служить статистической моделью закономерностей изменения параметров процесса и их можно использовать при решении задачи оптимизации.

Используя формулы перехода от нормированных переменных X_{ik} натуральным Z_{ip} путем преобразования получили уравнения в следующем виде:

$$Y_1 = 106 - 2,36 \cdot Z_1 + 33,84 \cdot Z_2 - 2,714 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (10)$$

$$Y_2 = 113 - 8 \cdot Z_1 + 25,7 \cdot Z_2 - 0,995 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (11)$$

$$Y_3 = 128,25 - 7,5 \cdot Z_1 + 24,48 \cdot Z_2 - 1,05 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (12)$$

Задачу оптимизации решали на основе математической модели (10)÷(12). Для определения оптимальных значений входных переменных необходимо выбрать критерий оптимизации [13]. Для процесса получения амидаминов на основе (ПНК к

ДЭТА, ПЭПА и ТЭТА) в качестве критерия выбрали максимум количества суток работы в испытательной камере при котором коррозия поверхности еще не наблюдается.

Для решения задачи оптимизации использовали программу Matlab – 6.5 [14].

Выводы

- 1) Из решения уравнений (10)÷(12) следует, что при соотношении исходных компонентов (TNT:PEPA), равном 1:1 и их концентрация 10% продолжительность защиты от коррозии в камере равна 415 суток.
- 2) При этих значениях входных переменных продолжительность, защиты от коррозии для исходных компонентов (TNT: DETA) составил 352 суток.
- 3) Для исходных компонентов (TNT: TETA) равном 1:1 и концентрации ингибитора 10% продолжительность защиты от коррозии в камере равна 355 суток.

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – М.: Химия, 1985, 312 с.
2. Аббасов В.М. Коррозия. Баку, 2007. 355 с.
3. Аббасов В.М., Абдуллаев Э.Ш., Агазаде Е. Дж., Гасанов Э.К. и др. Синтез и исследование консервационных жидкостей на основе нитросоединений и амидов. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2012, № 12, с. 20-22
4. Ю. И. Кузнецов, А. А. Михайлов. Экономический ущерб и средства борьбы с атмосферной коррозией // Коррозия: материалы, защита. 2003. № 1,1. С. 3-10.
5. Chen, W., Qun, L.H., and Bing, L., Corrosion Science, 2011, vol. 53, p. 3356
6. Вигдорович В.И., Шель Н.В. // Защита металлов, 2005. Т. 41. № 4. page. 427-734
7. S. N. Smith and J. L. Pacheco: 'Prediction of corrosion in slightly sour environment', Corrosion 2002, Paper No. 02241, Nace International, Houston Texas, 2002.
8. Насиров Ф.А. Исследование и разработка процесса получения низкомолекулярного полибутадиена в присутствии каталитических систем на основе органических дитиопроизводных никеля (кобальта). Дисс... канд. хим. наук., Баку, ИНХП НАНА 1983, 202 с.
9. В.С.Алиев, С.М. Алиев, А.Г.Азизов, Ф.А. Насиров, Г.А.Мамедалиев, Т.А.Исмаилов. Способ получения 1,4-сис-полибутадиена. Авторское свидетельство (А.С.) СССР № 1066190, 1979
10. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.М. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. М.: Химия, 1980, 280 с.
11. S-plus 2000. Professional Release. Math Soft Inc. USA, 2000.
12. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев, Вища школа, 1973, 280с.
13. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. М.: Наука, 1988, 552 с.
14. Matlab-6.5. The Math Works. Inc. All Rights Reserved / USA, 2000

Маматов Э.Д., Тагоев А.П., Назаров А.О., Файзиев М.Р.

Изучения физико-химических свойств алюминийсодержащих руд Таджикистана

*Институт химии им. В.И.Никитина, АН Республики Таджикистан
(Таджикистан, Душанбе)*

doi 10.18411/scc-30-09-2017-17

idsp 000001:scc-30-09-2017-17

Аннотация

Представлены результаты изучения элементного, химического и дифференциально-термического анализов алюминийсодержащего сырья Таджикистана.

Ключевые слова: алюминийсодержащие породы, хлорирование, порода аргиллита, соли алюминия и железа.