

ANGULAR FLUCTUATIONS OF THE DAMPED OBJECT WITH ACTIVE DAMPING SYSTEM

Angular movements of the damped object with active damping system on controlled pneumoshock absorbers are investigated. The approximate solutions for non-stationary seismic influence are considered and the results of numerical modeling of transients by means of applied program Matlab are given.

Keywords: angular movements, active damping system, pneumoshock absorber.

© Хамитов Р. Н., Коновалов В. Е., 2009

УДК 665.743.3

Н. Ф. Орловская, Д. А. Шупранов, Ю. Н. Безбородов, И. В. Надейкин

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ НА МОДЕЛЯХ

Исследован процесс жидкофазного окисления гексадекана, традиционной модели нефтяных углеводородов. Определен состав продуктов окисления с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС).

Ключевые слова: высокотемпературное окисление, гексадекан, кислородсодержащие органические соединения, реактивные топлива.

Авиационный керосин служит в двигателях летательных аппаратов не только топливом, но также хладагентом. Поэтому он должен обладать высокой термоокислительной стабильностью.

В связи с этим представляет интерес исследование процессов, протекающих при высокотемпературном жидкофазном окислении реактивных топлив.

Традиционная модель нефтяных углеводородов – гексадекан (ГД).

Поведение гексадекана при жидкофазном окислении исследовалось различными авторами при разных способах термостатирования реактора [1].

Термин «высокотемпературное окисление» обычно применяется для процессов, протекающих при температурах 150...170 °С в случае окисления гексадекана.

Предыдущими исследователями [1] установлено, что окисление ГД при высоких температурах является экзотермичным процессом. В определенный момент окисление протекает по механизму теплового взрыва, ограниченного во времени. После завершения экзотермичной стадии окисление продолжается с меньшей скоростью. По предположению авторов исследования [2], это происходит вследствие формирования полярной наноразмерной фазы (типа обращенной микроэмульсии) на основе первичных и вторичных продуктов окисления углеводорода.

Ядро таких обращенных мицеллярных агрегатов, по мнению авторов работы [2], содержит небольшое количество моно- и поликарбоновых кислот и полиспиртов, средняя оболочка включает преимущественно фрагменты простых и сложных эфиров, тогда как внешняя обо-

лочка состоит преимущественно из углеводородных радикалов, обеспечивающих стабилизацию в среде неполярного углеводорода (рис. 1).

Экспериментальное изучение изменения фазового состава окисляющихся углеводородов было проведено [2] косвенно, с использованием метода солюбилизации водорастворимых красителей, например, метилового оранжевого (MeOr). По изменению положения полосы MeOr при повышении степени окисления гексадекана авторы [2] предположили, что локализация молекул красителя в полярной нанофазе окисленного гексадекана соответствует умеренно полярному слою продуктов окисления, содержащему связи типа С–О–С или подобные им.

На стадиях глубокого окисления, когда механизм реакции становится особенно сложным, образуются основные продукты окисления и формируются физико-химические свойства системы, определяющие ее эксплуатационные характеристики.

Если образование полярной мицеллярной фазы в окисляющихся углеводородах действительно происходит, в процессе эксплуатации при высоких температурах углеводородные топлива могут формировать сложную коллоидную структуру, способную влиять на механизм протекающих процессов.

Эти рассуждения заставили нас подробно изучить динамику образования и качественный состав продуктов жидкофазного окисления гексадекана кислородом воздуха.

Высокотемпературное (150...170 °С) жидкофазное окисление гексадекана кислородом воздуха в реакторе барботажного типа проводили с отбором летучих про-

дуктов (конденсата) с использованием воздушного термостата. Это позволило исследовать начальные стадии процесса по изменению поглощения кислорода (ПК) реакционной массы и конденсата после 2, 4, 5, 6, 7, 8 ч окисления. Кроме того состав продуктов окисления в конденсате и реакционной массе определяли с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС). Хромато-масс-спектрометр – газовый хроматограф Agilent 7890A с квадрупольным детектором Agilent 5975C.

Перманганатометрический метод оценки степени окисленности гексадекана. Величина $ПК_{25}$ (поглощение кислорода) соответствует количеству миллиграммов кислорода, поглощенному 2 мл и условно пересчитанному на 100 мл топлива при 25 °C и продолжительности реакции 30 мин [3].

В стеклянную коническую колбу на 250 мл с притертой пробкой вводили 25 мл 0,1 н. водного раствора перманганата калия ($KMnO_4$), 10 мл 20 %-го водного раствора серной кислоты и 2 мл испытуемого топлива. Колбу закрывали стеклянной пробкой и, не встряхивая, погружали на 30 мин в воду с температурой $25 \pm 0,5$ °C. По окончании установленного времени реакцию окисления обрывали, вводя в колбу раствор 2 г йодистого калия в 100 мл дистиллированной воды. Смесь встряхивали, а выделившийся йод оттитровывали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ в присутствии 1 мл 0,5 %-го раствора крахмала (индикатора). Количество использованного на титрование тиосульфата натрия эквивалентно количеству перманганата калия, не израсходованного после тридцатиминутного окисления топлива.

$$ПК_{25} = \frac{0,8 \cdot (a + b) \cdot 100}{2},$$

где 0,8 мг кислорода, выделяемого 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ в кислой среде и поглощенного топливом; 2 мл топлива, введенного в реакцию; 100 мл топлива, на которые условно пересчитывают значение $ПК_{25}$; 25 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$, введенного в реакцию; б мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование выделившегося йода.

Размерность $ПК_{25}$: мг O_2 / 100 мл топлива.

Метрологическая оценка способа показывает, что максимальное отклонение от среднего параллельного определения составляет $\pm 2,0$ % [3].

Далее производили расчет поглощения кислорода по имеющимся данным о количестве тиосульфата, пошедшего на титрование.

Все данные, полученные в процессе эксперимента, были сведены в табл. 1, 2, по которым были построены графики окисляемости реакционной массы и конденсата при высокотемпературном окислении гексадекана.

Окислительная стабильность гексадекана. Поглощение кислорода ($ПК_{25}$) определялось при высокотемпературном окислении гексадекана в реакционной массе и конденсате (рис. 2). Наибольшее значение $ПК_{25}$ реакционной массы наблюдалось после 7 ч окисления (при минимальном значении $ПК_{25}$ конденсата). Наибольшее значение $ПК_{25}$ конденсата наблюдалось после 2 ч окисления (при минимальном значении $ПК_{25}$ реакционной массы).

Как видно, количество кислородсодержащих соединений в реакторе с течением времени увеличивается, а в конденсате их содержание уменьшается. Возможно, это связано с тем, что в процессе термоокисления образуются вещества с большей молекулярной массой.

При окислении парафинов в конечных продуктах всегда обнаруживаются более сложные соединения, чем простые кислоты, кетоны, альдегиды, спирты или гидроперекиси.

Появление более окисленных продуктов (например, лактонов) не обязательно является следствием повторной атаки кислорода на уже содержащие кислород продукты. Подобные сложные продукты образуются и при минимальной глубине конверсии. Лактоны – это внутренние сложные эфиры оксикислот. При повышенных температурах оксикислоты легко дегидратируются. Среди продуктов окисления мы наблюдали образование как г-, так и д-лактонов.

В заключение отметим, что было исследовано высокотемпературное жидкофазное окисление кислородом воздуха гексадекана, как модели углеводородов реактивных топлив, с отбором проб конденсата и реакционной массы.

Перманганатометрическим методом оценивалась окисленность конденсата и реакционной массы гексадекана.

Состав продуктов окисления идентифицировался с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Установлено, что содержание кислородсодержащих соединений в реакторе с течением времени окисления

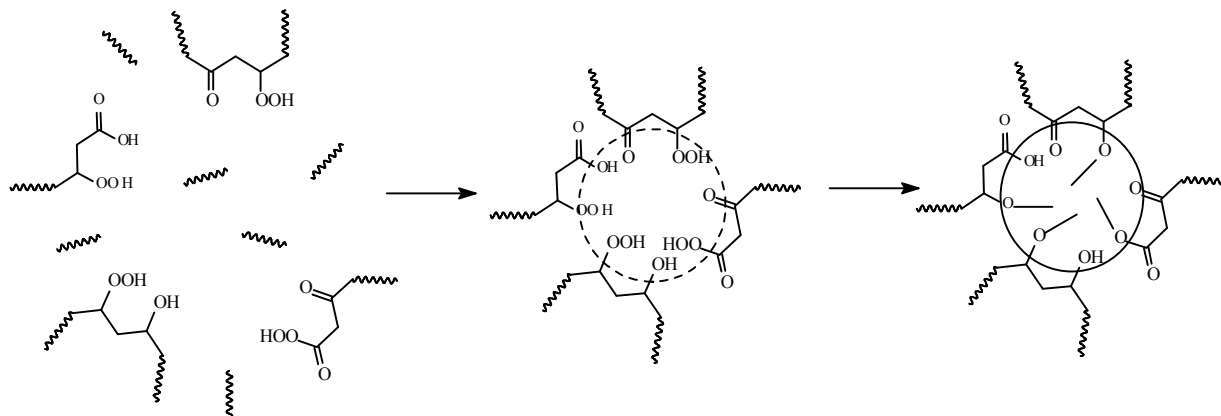


Рис. 1. Предположительная структура полярной наноразмерной гетерофазы в окисленных углеводородах [2]

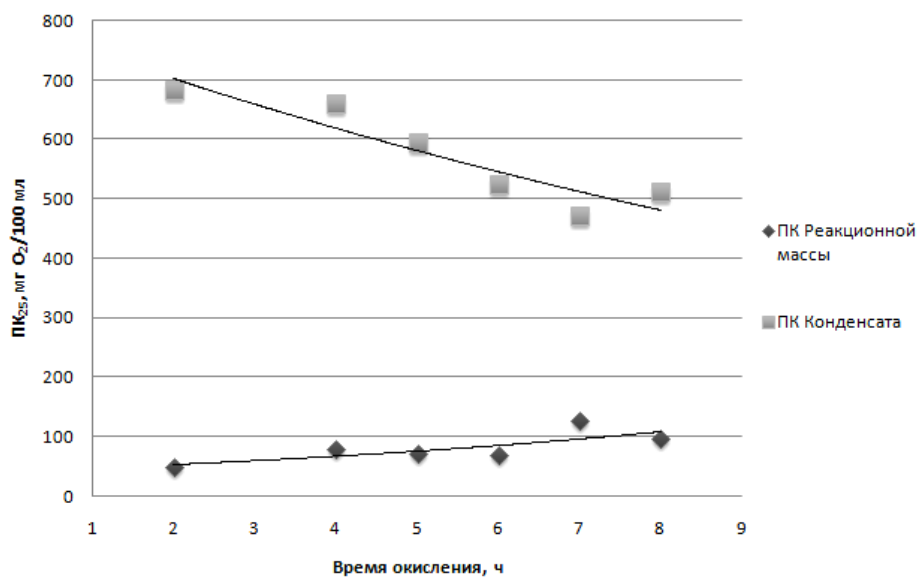
Рис. 2. Значения PK₂₅ реакционной массы и конденсата

Таблица 1

Результаты определения состава продуктов окисления ГД (реакционная масса)

№ п/п	Название	Содержание в оксидате, %
1	гепталь	4,56
2	5-метил-2(3Н)-дигидрофуранон (лактон 4-оксипентановой кислоты)	2,20
3	гексановая кислота	2,88
4	2,6-дигидропиранон-2	1,05
5	5-этил-2(3Н)дигидрофуранон	1,50
6	гептановая кислота	4,84
7	4-пропилбутанолид-4 (лактон 4-оксигептановой кислоты)	2,49
8	октановая кислота	7,72
9	6-пропил-2Н-тетрагидропиран-2-он (лактон 5-оксоктановой кислоты)	3,30
10	лактон 4-оксинанановой кислоты	2,95
11	декановая кислота	13,17
12	лактон 4-оксидекановой кислоты (γ-декалактон)	15,05
13	2-ундеканон	1,59
14	додекановая кислота	8,15
15	тридекановая кислота	3,38
16	4-октилбутанолид-4 (γ-додекалактон)	3,00
17	тетрадекановая кислота	1,71
18	5-пентадеканон	4,99
19	2-нонадеканон	6,83
20	тридециловый эфир пентановой кислоты	2,34
21	6-додеканон	3,06

Таблица 2

Результаты определения состава продуктов окисления ГД (конденсат)

№ п/п	Название	Содержание в оксидате, %
1	декановая кислота	1,64
2	ундекановая кислота	2,19
3	додекановая кислота	3,65
4	5-гептил-2(3Н)-дигидрофуранон	5,36
5	тридекановая кислота	4,94
6	4-октилбутанолид-4 (γ-додекалактон)	3,99
7	тетрадекановая кислота	5,76
8	7-пентадеканон	6,40
9	4-гексадеканон	4,72
10	1-тридецин-4-ол	4,06
11	3-гексадеканон	4,62
12	2- гексадеканон	6,24
13	2-гептадеканол	2,18

увеличивается, а в конденсате их содержание уменьшается. Это может быть связано с тем, что в процессе термоокисления образуются вещества с большей молекулярной массой. Требуется дополнительные исследования для установления закономерностей.

Среди продуктов окисления гексадекана идентифицированы спирты, карбонильные соединения, карбоновые кислоты, сложные эфиры карбоновых кислот и лактоны (внутренние сложные эфиры γ - и δ -оксикислот). Подобные соединения могут входить в состав обращенных мицеллярных агрегатов, оказывающих влияние на физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики реактивных топлив.

Библиографический список

1. Влияние условий жидкофазного высокотемпературного окисления гексадекана на механизм процесса / Э. Ю. Оганесова [и др.] // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 2. С. 119–126.
2. Условия формирования и свойства мицеллярной структуры продуктов окисления гексадекана, изученные методом солюбилизации красителя / Э. Ю. Оганесова [и др.] // Нефтехимия. 2005. Т. 45, № 4. С. 294–300.
3. А.с. 750373 СССР, МКИ³ G 01 N 33/22. Способ оценки окисляемости и степени окисленности моторных топлив и их компонентов / Я. Б. Чертков, Т. И. Кирсанова (СССР). № 2628862/23–04; заявл. 15.06.78; опубл. 23.07.80, Бюл. № 12.

N. F. Orlovskaya, D. A. Shupranov, Yu. N. Bezborodov, I. V. Nadeykin

MODEL-BASED STUDY OF OXIDATION PROCESSES IN A JET ENGINE FUEL LIQUID PHASE

The process of oxidation in the liquid phase of hexadecane, a conventional model of oil hydrocarbons, is investigated. The oxidation products components are defined by means of gas chromatography with mass-spectrometer detection.

Keywords: high-temperature oxidation, hexadecane, oxygen-containing organic compounds, jet fuel.

© Орловская Н. Ф., Шупранов Д. А., Безбородов Ю. Н., Надейкин И. В., 2009