

М.И.Байкенов, А.Б.Татеева, А.Ж.Матаева, А.Е.Балтабеков

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: mataeva_aisha@mail.ru)

Химические превращения углеводородов в кавитационной области в присутствии катализаторов

Исследованы химические превращения углеводородов в кавитационной области в присутствии катализаторов железа и кобальта с дополнительным введением доноров водорода и даны оценки химизма процесса. Каталитико-кавитационная переработка углеводородов повышает эффективность проведения деструкции и создает хорошие условия для получения низкомолекулярных насыщенных, ароматических углеводородов.

Ключевые слова: кавитационная область, катализаторы, превращение углеводородов, доноры водорода, деструкция.

Одним из эффективных методов интенсификации химико-технологических процессов в жидкостях является кавитационное воздействие на обрабатываемую среду. В процессе кавитационной обработки нефти и нефтепродуктов энергия, выделяющаяся при схлопывании кавитационных пузырьков, используется для разрыва химических связей между атомами больших молекул углеводородных соединений [1].

При кавитационной обработке углеводородного сырья происходит деструкция молекул, в результате в системе накапливаются «активированные» частицы: радикалы, ионы, ионно-радикальные образования [1, 2].

Влиянием прямого воздействия кавитации на химические превращения является крекинг гексадекана ($C_{16}H_{34}$). При этом газообразными продуктами реакции были H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 . В [2] ультразвуковой кавитации с частотой ультразвука 20 кГц подвергали *n*-декан ($C_{10}H_{22}$). Было обнаружено, что под воздействием кавитации протекает крекинг *n*-декана, а в продуктах реакции были зафиксированы водород и более легкие алканы и алкены от C_1 до C_9 [2, 3].

Задачей настоящей работы было исследование химических превращений, в частности, деструкции углеводородных соединений в области кавитации в присутствии водорастворимых солей железа и кобальта, с дополнительной подачей доноров водорода, а также оценка эффективности химизма углеводородных превращений.

Для изучения превращений органических соединений при их кавитационной обработке объектом исследования было выбрано дизельное топливо, так как оно содержит значительное число разнообразных углеводородов и гетероуглеводородных соединений. Дизельное топливо — это сложная смесь парафиновых (10...40%), нафтеновых (20...60%) и ароматических углеводородов. Предполагалось, что перечисленные выше соединения могут проявлять различную реакционную способность в процессе кавитационного крекинга, позволяя тем самым дать строгую научную основу для обсуждения процесса кавитационного крекинга сложных смесей органических соединений.

Экспериментальная часть

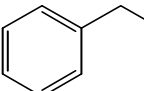

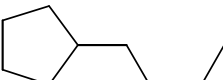
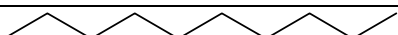
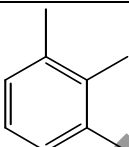

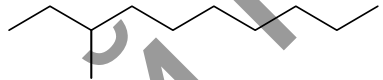
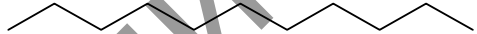
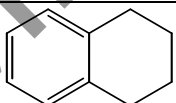
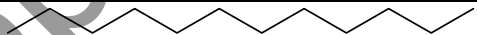
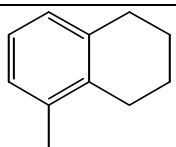
В качестве катализаторов были использованы х.ч. кристаллогидраты $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $CoSO_4 \cdot 9H_2O$. Объект изучения — дизельное топливо. Физико-химическая характеристика фракции до 230 °С представлена в таблице.

ХМС-анализ исходного сырья проводили на приборе 5975 фирмы Аджилент (США), идентификацию веществ — по масс-спектральной базе данных NIST 98.

Для проведения каталитической кавитационной переработки дизельного топлива использовали роторный кавитатор, который позволяет проводить кавитационную переработку мощностью 1000 Вт.

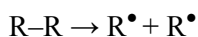
В процессе экспериментов исследовалось воздействие кавитационной обработки на смесь, состоящей из водного раствора соли железа и кобальта с дизельным топливом.

Физико-химическая характеристика фракции до 230 °С

Время выхода	Площадь, %	Химическое соединение	Структура	Температура кипения, °С
4,535	2,09	Этилбензол		136
5,075	6,23	Нонан		151
5,983	2,93	Бутилциклопентан		156,1
7,918	15,93	Декан		174,1
8,274	3,53	1,2,3-Триметилбензол		176,084
8,494	3,41	4-Метилдекан		187,4
10,286	3,9	3-Метилдекан		189,1
11,735	20,73	Ундекан		196
14,904	3,58	1,2,3,4-Тetraгидро-нафталин		207,4
16,014	19,6	Додекан		216,2
19,658	2,34	1,2,3,4-Тetraгидро-5-метилнафталин		232

Обсуждение результатов

Лимитирующей стадией реакции термолитза насыщенных углеводородов является разрыв связи С–С или С–Н с образованием свободных радикалов:



При достаточной глубине этого превращения (до 0,1–1 %) реакция в целом может ускоряться, протекая по цепному механизму. Причем вероятность распада длинных углеводородных цепей существенно выше (~2–5 раз), чем коротких, что гарантирует преимущественный распад тяжелых фракций нефти и газоконденсата.

Из полученных на рисунке 1 данных установлено, что выход алканов с 82,78 % в исходном дизтопливе увеличивается до 83,36 % в обработанном с катализатором кобальта и до 83,27 % с катализатором железа. Ароматические соединения снижаются от 14,28 % до 12,27 % для проб, обработанных катализатором железа, и до 11,98 % для проб, обработанных с кобальтом.

Данные, представленные на рисунке 2, свидетельствуют, что выход алканов C₉–C₁₅ увеличивается в пробе, обработанной катализаторами (кобальт, железо), что объясняется деструкцией углеводородных соединений. При деструкции дизельного топлива атомарный водород стабилизирует продукты радикального характера. Высокое содержание водорода увеличивает выход низкомолекулярных соединений. Это позволило предположить, что в присутствии доноров водорода кавитационная обработка способствует возрастанию доли легкой фракции.

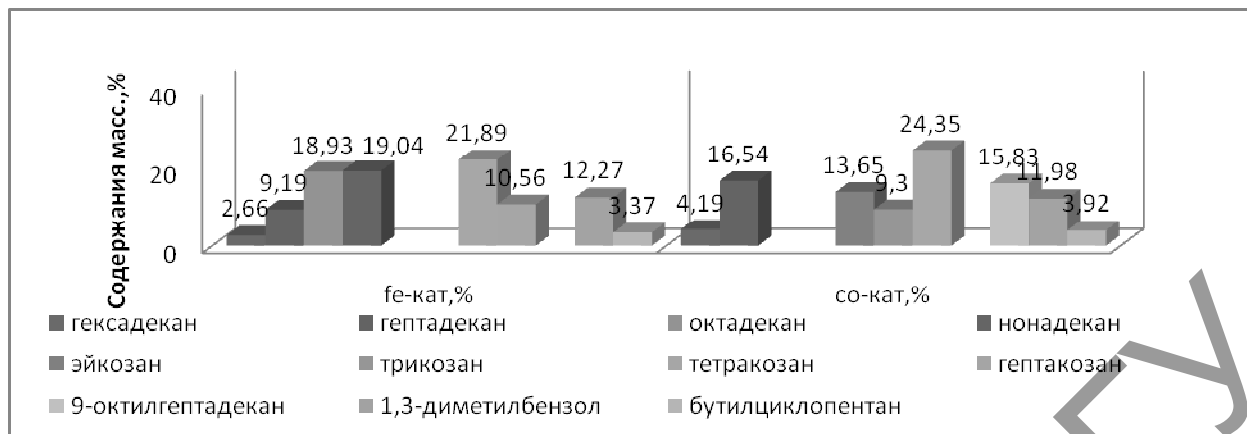


Рисунок 1. Кавитационная обработка дизельного топлива в присутствии водорастворимых солей железа и кобальта

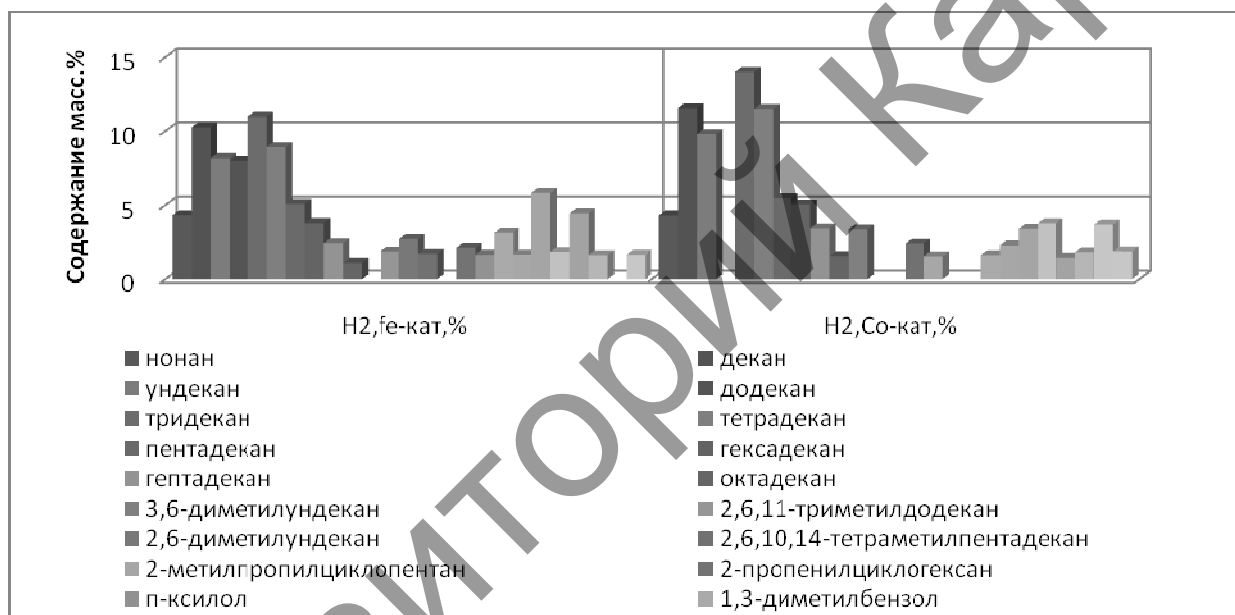


Рисунок 2. Кавитационная обработка дизельного топлива в присутствии водорастворимых солей железа и кобальта при подаче доноров водорода

В целом процесс приводит к образованию ряда продуктов деструкции углеводородов — низкомолекулярным предельным и ароматическим соединениям. Кавитация, при наличии катализаторов и с подачей водорода, может позволить вести процесс деструкции с достаточной эффективностью.

References

- 1 *Promtov M.A.* Cavitation technologies for quality improvement of hydrocarbon fuels // *Chemical and petroleum engineering.* — 2008. — No. 1, 2. — P. 44.
- 2 *Yakovlev V.A., Zavarukhin S.G., Kuzavov V.T.* The study of chemical transformations of organic compounds by cavitation effects // *Chemical physics.* — 2010. — No. 3. — P. 43–51.
- 3 *Besov A.S., Koltunov K.U. et al.* Degradation of hydrocarbons in the presence of cavitation electric field during activation with aqua solution of electrolytes // *Letters to PZHPH.* — 2003. — No. 5. — P. 71–76.