

УДК 541.515

**Хроматографическое и спектрометрическое исследование  
влияния гидроимпульсного разряда на реологические  
и физико-химические свойства гудрона**

**Chromatographic and spectrometric investigation of influence  
of hydro impulse discharge on rheological  
and physical-chemical properties of road tar**

Касенов Р.З., Мустафин Е.С., Пудов А.М., Кайкенов Д.А., Сатымбаева А.С.

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: r\_z\_kasenov@mail.ru)*

Құмкөл кен орнының мұнайынан алынған гудронды гидроимпульсті разряд энергиясымен өңдеу бойынша тәжірибелер жүргізілді. Гидроимпульсті разрядтың гудронның фракциялық құрамы және физика-химиялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Гидроимпульсті разрядпен өңделген гудронның реологиялық және физика-химиялық сипатының өзгерістері байқалды. Толқындық өріспен өңдеу алдындағы және өндеуден кейінгі гудронның жекелеген және топтық құрамы белгіленіп, гидроимпульсті разрядпен әсер ету нәтижесінде гудрон фракциясының жекелеген топтық құрамында орын алған сандық өзгерістердің механизмі жасалды.

Experiments of processing road tar Kumkol oil by means of hydro impulse discharge energy were carried out. Influence of hydro impulse discharge on fractional content and physical and chemical properties of road tar was studied. The changes of rheological and physical & chemical characteristics in the oil of Kumkol oilfield processed by hydro impulse discharge were determined. The individual and group composition of Kumkol oilfield road tar processed with wave effect was studied. The mechanism of quantitative change of group composition for light fraction of the oil before and after hydro impulse discharge was also suggested.

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах Республики Казахстан существуют производства по получению жидкого топлива, где побочным продуктом (и отходом производства) является гудрон. Переработка его в жидкое топливо является актуальнейшей задачей глубокой переработки углеводородного сырья, а также способствует улучшению экологической обстановки окружающей среды [1].

Наиболее перспективными путями переработки гудрона является прямая гидрогенизация при помощи гидроимпульсного воздействия. Прямая гидрогенизация — это универсальный способ получения из гудрона нефтеперерабатывающих заводов Казахстана ценных углеводородов и других продуктов, а гидроимпульсная активация — один из перспективных методов стимулирования химических процессов получения жидкого топлива (из гудрона), не привлекая термические процессы [2, 3].

Цель настоящей работы — изучение влияния гидроимпульсного разряда на реологические и физико-химические свойства гудрона. В качестве объекта исследования нами был выбран гудрон АО «Шымкентнефтеоргсинтез» из высокопарафинистой нефти месторождения «Кумколь». Работа проводилась в соответствии с НИР по теме «Переработка отходов коксохимических и нефтеперерабатывающих производств (каменноугольные смолы, кислосмолка, гудрон и нефтешламы) в жидкие нефтехимические фракции при помощи энергии гидроимпульсного разряда» (№ госрегистрации № 366 от 20.03.2009 года).

Основная задача — получение из тяжелых нефтяных остатков легких и средних фракций. В ходе экспериментов в интервалах температур 35–50 °С гудрон был обработан гидроимпульсным разрядом мощностью 20 кВ, частота разряда на уровне 60 импульсов в минуту, продолжительность обработки от 1 до 3 минут. В работе представлено сопоставление состава гудрона до и после обработки гидроимпульсным разрядом. Проведен хроматографический анализ методами хромато-масс-спектрологии на газовом хроматографе «Agilent» 7890А с масс-селективным детектором 5975 Inert XL и на высокоэффективном жидкостном хроматографе «Shimadzu» LC-20 Prominence исходного сырья и их продуктов после обработки гидроимпульсным разрядом. Установлено, что гудрон представляет сложную смесь ароматических, алифатических, гетероциклических соединений и их производных, выкипающих в широких пределах температур. Установлено, что в состав исследуемого гудрона входит большое количество разнообразных алифатических, гетеросодержащих и ароматических функциональных групп. Выявлены закономерности распределения ароматических и алифатических протонов во фракциях гудрона от температуры их выкипания. Замечено, что с ростом температуры кипения фракций содержание в них ароматических протонов носит экстремальную зависимость с максимальным их содержанием в нафталиновой фракции.

Гудрон представляет с собой смесь органических, преимущественно моно- и полициклических алифатических соединений. Хроматографические и масс-спектрометрические исследования исходного гудрона выявили 14 соединений. После обработки гидроимпульсным разрядом наблюдаются реологические изменения в структуре высокомолекулярного соединения, было выявлено 28 соединений. По полученным соединениям были проведены обработка и расчет общего количества в процентном содержании каждого соединения и его производных. Из таблицы 1 видно, что в исходном и обработанном гидроимпульсным разрядом гудроне преобладают в основном алифатические соединения. После обработки гидроимпульсным разрядом процентное содержание алифатических соединений заметно уменьшилось. Это произошло в результате преимущественного протекания следующих характерных реакций: разрушение алифатических соединений по С–С и С–Н-связям с появлением активных радикалов; диспропорционирование и рекомбинация таких радикалов; dealкилирование ароматических алифатических соединений; деструкция поликонденсированных структур и др.

Т а б л и ц а 1

## Углеводородный состав исходного гудрона и продукта его обработки гидроимпульсным разрядом

Исходный гудрон			Гудрон после обработки		
№	Вещество	Содержание, %	№	Вещество	Содержание, %
1	Декан	1,65	1	Декан	0,65
2	Ундекан	1,93	2	Ундекан	0,8
3	Додекан	5,25	3	Додекан	3,44
4	Тридекан	7,05	4	Тридекан	4,84
5	Нафталин	12,59	5	Нафталин	18,49
6	Тетрадекан	7,5	6	Циклогексан	3,02
7	Пентадекан	12,7	7	Тетрадекан	4,71
8	Гексадекан	17	8	1,1-Бифенил-4-метил	0,79
9	Гептадекан	28,58	9	Пентадекан	6,67
10	Октадекан	5,74	10	Гексадекан	10,3
			11	Циклопентадекан	2,98
			12	Гептадекан	17,98
			13	Октадекан	25,06
			14	Нонадекан	0,25

Углеводородный состав легкой дистиллятной части продуктов до гидроимпульсного разряда представлен главным образом алифатическими соединениями. В фракции до 170 °С хромато-масс-спектрометрические исследования выявили 116 соединений. Фракция 170–250 °С представлена 129 соединениями. Во фракции 250–315 °С выявлено 130 соединений (табл. 2).

## Углеводородный состав фракции исходного гудрона

№	Фракция до 170 °С		Фракция 170–250 °С		Фракция 250–315 °С	
	Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %
1	Октан	2,08	Октан	0,47	Октан	0,84
2	Циклогексан	9,11	Циклогексан	3,71	Циклогексан	1,31
3	Гептан	1,26	Гептан	0,53	Циклогексанол	0,09
4	Бициклогептан	0,08	Бициклогептан	0,58	Пентафторпропионовая кислота	0,04
5	Фуран	0,53	Циклопентан	1,09	Декен	1,12
6	Циклопентан	2,53	Декен	1,9	Нонан	0,23
7	Бензол	28	Бензол	9,71	Октен	0,16
8	Декан	2,28	Декан	4,33	Ацетофенон	1,42
9	Декен	1,82	9,12-Тетрадекадиен-1-ол, ацетат	0,09	Бензол	5,12
10	Пентафторпропионовая кислота	2,34	Фенол	1,54	Циклопентан	0,65
11	3,7-Диметилоктенол	0,05	Октадиен	0,18	Декан	1,75
12	Ундекен	1,56	Циклопропан	2,22	Циклооктан	0,13
13	Ундекан	6,5	Ундекан	5,81	Эукалиптол	0,71
14	<i>транс</i> -2-Метилдекалин	0,75	Ундекен	0,26	Циклопропан	0,94
15	Нафталин	8,23	Нафталин	10,12	Ундекан	2,88
16	Додекан	5,41	Циклогексанон	0,18	Ундекен	1,13
17	<i>транс, цис</i> -1,8-Диметилспиродекан	0,37	Индин	3,4	Фенол	0,9
18	Индин	0,36	Додекан	4,78	Нафталин	9,47
19	Циклотетрадекан	0,31	<i>цис, транс</i> -1,8-Диметилспиродекан	0,2	Октадиен	0,09
20	Тетрадекен	4,47	3-Тридекен	2,7	Додекан	4,19
21	Тридекен	6,2	7-Метилдоктадиен-3,4	0,31	Индин	2,4
22	Циклотетрадекан	0,44	Тетрадекен	3,15	Тридекен	0,17
23	4-Метил-1,1-бифенил	0,36	Тридекен	6,35	<i>цис, транс</i> -1,6-Диметилспиродекан	0,09
24	Пентадекан	4,91	Тетрадекан	6,36	Толуамид	0,15
25	Гексадекан	2,09	Пентадекен	7,69	Тридекен	1,41
26	Гептадекан	5,88	Гексадекен	0,64	Тридекен	8,83
27	Октадекан	1,4	Гексадекан	5,48	Тетрадекен	1,77
28			Циклопентадекан	2,24	1,2-Диметилциклооктан	0,48
29			Гептадекан	5,31	Бициклогептан	0,78
30			Октадекан	1,93	Циклооктан	0,55
31			Нонадекан	1,17	Пентадекен	1,39
32					Пентадекан	6,41
33					Антрацен	0,9
34					Гексадекен	1,47
35					Гексадекан	5,01
36					Циклотетрадекан	0,36

По данным хроматографических исследований в составе гудрона после обработки гидроимпульсным разрядом выявлено около 300 соединений, которые представляют собой алифатические, ароматические и гетероциклические соединения.

Установлено, что с повышением температуры кипения фракции происходит образование новых соединений (табл. 3).

Углеводородный состав фракции гудрона после обработки гидроимпульсным разрядом

№	Фракция до 110 °С		Фракция 110–160 °С		Фракция 160–200 °С	
	Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %
1	Бензиловый спирт	0,06	Азулен	1,07	Октадекан	1,89
2	Ундекан	0,28	Бензол	5,2	Бензол	24,69
3	Бициклогептан	0,20	Ундекан	0,4	Декан	3,84
4	Бензол	4,66	Додекан	1,43	Бициклогептан	0,83
5	Циклогексен	0,34	Додекан	2,01	Циклогексан	4,63
6	Циклогексан	3,73	Тридекан	1,94	Циклопентан	3,08
7	Циклопентан	0,38	Тридекан	2,62	Октан	5,58
8	Ундекан	4,49	Нафталин	5,25	Фенол	1,45
9	Додекан	6,22	Гептациклогексан	0,52	Додекан	16,45
10	Декан	2,52	Тетрадекан	3,56	Индин	4,69
11	Индин	4,65	Тетрадекан	3,9	Ундекан	7,3
12	Деканол	0,37	Циклогексан	0,68	Пентадекан	2,19
13	Тридекан	3,88	Серная кислота	0,36	Тридекан	8,27
14	Циклопропан	0,31	Пентадекан	3,95	Нафталин	7,36
15	Винилбензамид	0,24	Циклопентан	0,46	Бензациклогептен	0,46
16	Нафталин	15,14	Гексадекан	1,72	Толуамид	0,51
17	Тетрадекан	2,41	Гексадекан	14,59	Серная кислота	0,45
18	Тридекан	8,29	Бифенил	7,26	Пентадекан	0,38
19	Тетрадекан	7,84	Антрацен	5,09	Тетрадекан	3,15
20	Пентакозан	1,88	Гептадекан	1,62	Гексадекан	1,57
21	Бутанамид	1,73	Гептадекан	10	Гептадекан	1,14
22	Пентадекан	8,29	Дибензоксирин	3,06		
23	Бензофуран	0,72	Фенантрен	22,91		
24	Пентадецил	0,94	9-Метоксифлуорен	0,4		
25	Гексадекан	6,57				
26	Нафтофуран	0,30				
27	Гептадекан	7,1				
28	Октадекан	5,57				
29	Гептакозан	0,27				

Из анализа полученных данных установлено, что гудрон до обработки гидроимпульсным разрядом выкипает с концом кипения 315 °С, а после обработки гидроимпульсным разрядом выкипает при температуре до 200 °С. Это объясняется тем, что после обработки гидроимпульсным разрядом в результате ударной волны на гудрон произошли реологические изменения в структуре тяжелого углеводородного сырья. Происходит разрушение органических соединений по С–С и С–С связям с появлением активных радикалов типа ·Н и ·ОН, которые увеличивают выход низкомолекулярных соединений и инициируют следующие известные в литературе реакции: декарбоксилирование без раскрытия цикла; деалкилирование; восстановление бензохиноидных структур; декарбоксилирование с раскрытием цикла [4].

После перегонки гудрона остается неперегоняемый остаток — пек. Хроматографические исследования показали, что в состав пека до обработки гидроимпульсным разрядом входит 19 соединений, из них 62,67 % представлены ароматическими соединениями, 37,24 % — алифатическими. После обработки гидроимпульсным разрядом выявлено 18 соединений, которые представляют алифатические, ароматические и гетероорганические соединения.

Также были произведены спектрофотометрические исследования влияния гидроимпульсного разряда на реологические и физико-химические свойства гудрона. Измерения проводились на двухлучевом сканирующем спектрофотометре «UV-1800 Shimadzu». В качестве растворителя использовался толуол, не имеющий поглощения в исследуемой области спектра. Работа велась в спектральном режиме, в котором сканированием были определены параметры длин волн используемого растворителя. Получены спектры поглощения проб гудрона до и после обработки гидроимпульсным разрядом.

дом. Масштабы спектров выбраны таким образом, чтобы наиболее наглядно выявить наличие расхождений спектров.

Был проведен анализ изменений с помощью УФ-спектрофотометрии, так как регистрация спектров не представляет затруднений, а полученная информация помогает правильному определению веществ (рис. 1, 2).

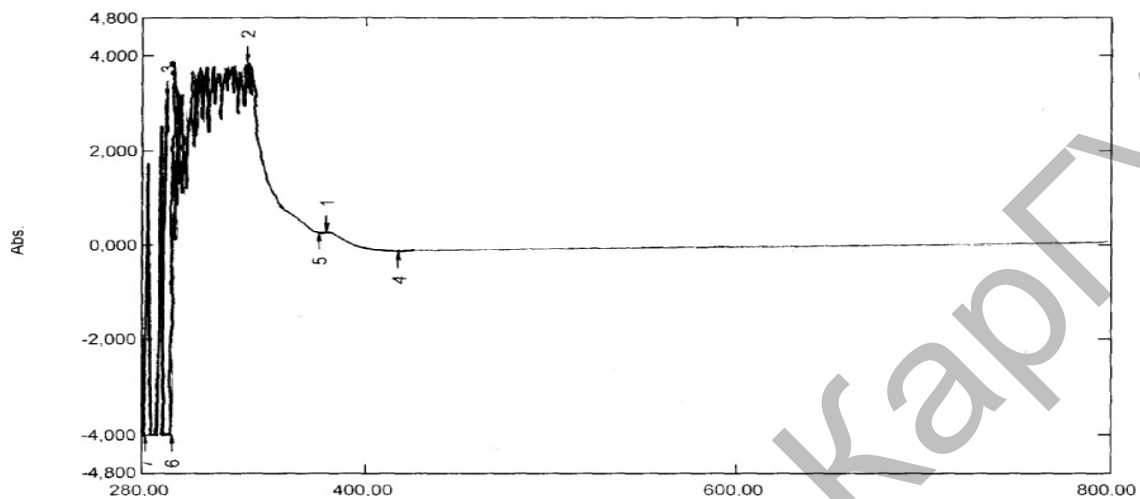


Рис. 1. Спектр раствора гудрона в толуоле до обработки гидроимпульсным разрядом

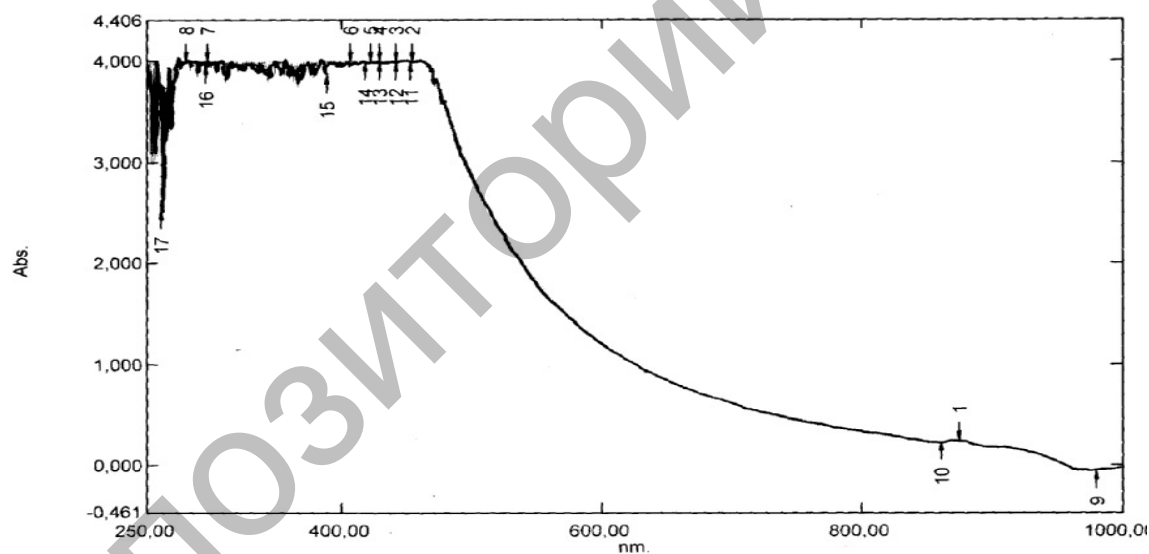


Рис. 2. Спектр раствора гудрона в толуоле после обработки гидроимпульсным разрядом

Были получены спектры сканирования веществ на длинах волн от 250 до 1000 нм, а также таблицы длин волн, на которых имелись пики поглощения. Используемый в работе растворитель имеет спектральные пределы, не позволяющие исследовать растворенные в них вещества на длинах волн ниже 250 нм. В спектре толуола имеется зона случайных колебаний спектров поглощения, которая лежит ниже 250 нм. Раствор пробы приготавливался с содержанием 10 мг/л; толщина слоя — 1 см.

После обработки гудрона гидроимпульсным разрядом в спектрах поглощения раствора гудрона в толуоле произошли значительные изменения. Зона случайных колебаний спектра очень сильно сдвинулась в длинноволновую часть спектра до длины волны 453 нм против 340 (до обработки), в длинноволновой части спектра появились пики органических веществ на длинах волн 1 — 874; 9 — 980 и 10 — 861 нм, где номера обозначают длину волны на спектре. Это является следствием образования ряда органических веществ в результате деструкции в сложной углеводородной среде, повышения интенсивности процессов диссоциации, гидрогенизации и образования более низкомоле-

кулярных соединений. Об этих процессах косвенно свидетельствует сдвиг спектров поглощения в длинноволновую часть. Увеличение зоны случайных колебаний в ультрафиолетовой части спектра, по-видимому, можно объяснить появлением легких фракций, которые, взаимодействуя с растворителем, сдвигают случайные колебания спектра в сторону более длинных волн.

Таким образом, определены оптимальные условия гидроимпульсного воздействия на гудрон и доминирующие факторы, увеличивающие выходы легких и средних фракций.

### References

1. Zaykina R.F., Alyev B.A. Synergetic Effects in High-Viscous and Paraffinaceous Oil // Problems of Open Systems Evolution. — Almaty: Complex Publ., 2001. — P. 114–120.
2. Pat. 4298456 USA. Oil purification by deasphalting and hydro-impuls discharge / Coombs Daniel M., Boesiger Durght D. 03.11.81. Bul. № 171201.
3. Lebedev A.K., Cibarilov P.P., Kamyayov V.F. New performance capabilities of waste treatment oil // Materials of International symposium «Non-traditional springs hydrocarbon primary product and problems of their mastering». — Tomsk, 1992. — P. 85–87.
4. Bishimbaeva V.K., Shevko V.M. Scientific-technological development oil and gas complex // Materials of International conference. — Almaty, 2005. — P. 518–520.

УДК 546.03

## Термохимия комплексов галогенидов кадмия с тиомочевинной

## Thermo chemistry of cadmium halides with thiourea complexes

Абдылдаева Ф.А.

Кыргызский государственный технический университет им. И.Раззакова, Бишкек (e-mail: mb051@yandex.ru)

Макалада тиомочевина мен кадмийдің галогенидтері комплекстерінің термохимиялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Тиомочевина күшті  $\sigma$ -донор болатыны анықталған. Калориметрлі әдістермен  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  тиомочевина мен кадмий галогенид кристалды комплекстерінің энтальпия түзілуі зерттелді, ол мынаған тең болды:  $-34,79 \pm 0,53$ ,  $-46,23 \pm 0,58$ ,  $-42,30 \pm 0,31$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Тиомочевинаның донорлы қабілеттілігі басқа алифатты және ароматты амидтермен салыстырғанда жоғары екендігі дәлелденді.

The results of thermo chemical investigation of complexes of cadmium halides with thiourea were considered in this article. Thiourea was established to be a strong  $\sigma$ -donor. The enthalpy of formation of crystal cadmium halides complexes with thiourea  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  was studied by the calorimetric methods, its meanings being equal to  $-34,79 \pm 0,53$ ,  $-46,23 \pm 0,58$ ,  $-42,30 \pm 0,31$  kJ·mole<sup>-1</sup>. Donor ability of thiourea is higher than that of aliphatic and aromatic amides.

Интерес к образованию и устойчивости комплексов ионов металлов с различными лигандами может быть удовлетворен исследованием с использованием различных методов, среди которых наибольшее значение имеет термохимический метод, так как он позволяет непосредственно получать информацию об энергетике реакций.

Лигандами могут быть соединения, имеющие одну или несколько групп (атом), способные к координации. Среди таких лигандов особый интерес представляют тиоамиды, в частности тиомочевина.

Тиомочевина и ее производные представляют собой легко характеризуемые, очень реакционно-способные и устойчивые кристаллические соединения, служат ценными исходными веществами в органическом синтезе, особенно в области гетероциклических соединений, широко применяются в качестве инсектицидов, консервантов, фармацевтических препаратов, в производстве красителей, пластмасс и тканей.

Целью настоящей работы были синтез и термохимическое исследование комплексов  $\text{CdX}_2 \cdot n(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , X = Cl, Br, J; n = 1,2.