

03;12

Деструкция углеводов в кавитационной области в присутствии электрического поля при активации водными растворами электролитов

© А.С. Бесов, К.Ю. Колтунов, С.О. Брулев,
В.Н. Кириленко, С.И. Кузьменков, Е.И. Пальчиков

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет
ООО Интербизнеспроект, Барнаул
E-mail: Besov@hydro.nsc.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2002 г.

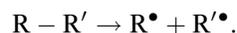
На примере *n*-декана и *n*-октана показана принципиальная возможность эффективного протекания процессов химической деструкции углеводов по типу термического крекинга в условиях воздействия импульсных нагрева и высокого давления в зоне кавитации при дополнительном воздействии сильным электрическим полем ($E > 10 \text{ kV/cm}$) и дозированной подаче в кавитационную зону водных растворов электролитов.

Поиск эффективных процессов деструкции (пиролиза) углеводов, доступных для реализации на малогабаритных установках, давно ведется многочисленными группами исследователей. Одним из перспективных направлений считается разработка реакторов кавитационного типа [1–3], в которых кавитационные пузырьки выполняют роль реакторов с высокими внутренними температурой и давлением. Основным условием термического крекинга (термолиза), а также окисления молекулярным кислородом (аутоокисление) углеводов в классических технологиях является повышение температуры реагентов минимум до $400 \div 600^\circ\text{C}$ и давления до 2–4 МПа во всем обрабатываемом объеме. Данное условие не является обязательным для реакторов кавитационного типа, так как аналогичные процессы могут идти внутри и в окрестности схлопывающихся пузырьков, содержащих реагирующий субстрат в газовой фазе. Пузырек ведет себя как реактор, в котором периодически (десятки тысяч раз в секунду) температура поднимается

до уровня, намного превышающего необходимый для реакции. Достижимые условия делятся доли микросекунды. Однако, несмотря на короткое время воздействия и малое количество реагирующего в отдельном пузырьке вещества, при определенных условиях общий выход продуктов реакции может составить заметную величину.

Имеются определенные успехи в этом направлении [4,5]. Так, в работе [5] кавитационный реактор используется для переработки мазута. запатентованы способы деструктивной обработки высококипящих нефтяных фракций и повышение октанового числа прямогонных бензинов и газоконденсата [6,7]. Отметим, что основным способом повышения октанового числа бензинов и улучшения их эксплуатационных характеристик является добавление в них специальных компонентов (компаундирование), в частности, МТБЭ — метилтретбутилового эфира и других кислородсодержащих органических соединений [8]. Очевидно, что альтернативу этому могли бы составить процессы аутоокисления, приводящие к частичному образованию кислородсодержащих соединений (до 10–15%) непосредственно в процессе переработки углеводородного сырья путем введения в кавитационную зону реактора молекулярного кислорода (воздух). Известно, что аналогичные реакции жидко- и газофазного окисления углеводородов, протекающие в классическом высокотемпературном режиме, реализованы в ряде промышленных процессов [9].

Лимитирующей стадией реакции термолитического разрыва насыщенных углеводородов (алканы) является разрыв связей С–С или С–Н с образованием свободных радикалов:

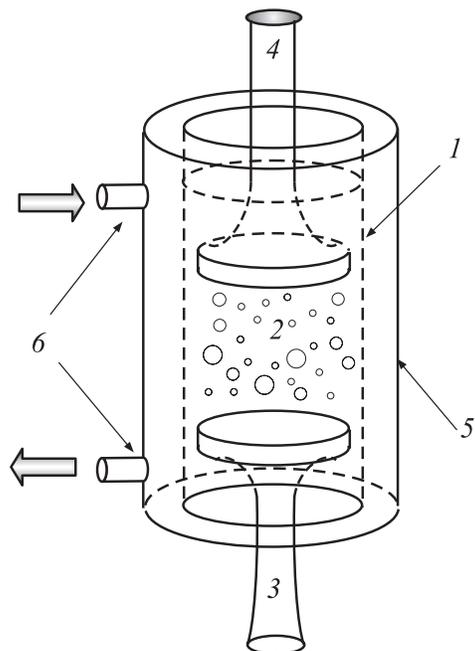


При достаточной глубине этого превращения (до 0.1–1%) реакция в целом может существенно ускоряться, протекая по цепному механизму. Причем вероятность распада длинных углеводородных цепей существенно выше (в $\sim 2 \div 5$ раз), чем коротких, что гарантирует преимущественный распад тяжелых фракций нефти и газоконденсата. Средняя энергия, необходимая для разрыва одной С–С связи составляет 3.6 eV (346 kJ/mol) [10], что эквивалентно средней энергии фотона, испускаемого черным телом с температурой 36 000°С. Очевидно, что получение таких температур внутри кавитационных пузырьков если и возможно, то требует особых условий и подбора режимов работы

кавитаторов. Не все устройства такого типа могут обеспечить необходимые режимы. Вероятно, это является основной причиной столь затянувшегося процесса их промышленного внедрения. С другой стороны, обыкновенная батарейка, имеющая разность потенциалов свыше 3.6 V, может легко сообщить электрону энергию, достаточную для разрыва C—C связи. Вопрос, как заставить эту энергию работать на разрыв связи? Таким образом, проблема сводится к поиску эффективного способа генерирования свободных радикалов в газообразной фазе с последующим их переносом в жидкую или непосредственно в жидкой фазе. Решение такой задачи представлялось возможным при использовании комбинированного кавитационного и электрического воздействий.

Попытки использования электрического поля для активации процессов деструкции углеводородов при ультразвуковой кавитации предпринимались ранее авторами работы [11]. Было показано, что если постоянное напряжение между электродами, где локализована кавитационная область, начинает превышать пороговое значение порядка 10 kV/cm, частота вспышек сонолюминесценции возрастает, а при достаточно длительном (порядка нескольких часов) совместном воздействии ультразвука и электрического поля в исследуемых жидкостях наблюдаются заметные химические изменения. Обработываемые алканы (н-октан и н-декан) приобретают желтоватую окраску и обнаруживают характерные для непредельных углеводородов качественные реакции (обесцвечивание водного раствора KMnO_4). Такие реакции наблюдаются уже при незначительной (менее 0.1%) степени деструкции исходных углеводородов. Если с научной точки зрения этот результат представляет определенный интерес, то с точки зрения технологического применения этот метод малоэффективен.

В настоящей работе были повторены эксперименты по совместному воздействию на такие углеводороды, как н-октан и н-декан, электрического поля и кавитации. Схема проведения эксперимента представлена на рисунке. В отличие от установки, описанной в работе [11], излучатель 3 воздействовал на углеводород в стеклянной цилиндрической кювете 1 чуть большего, чем излучатель, диаметра. Возникающая кавитационная зона 2 локализована между излучателем 3 и помещенным сверху высоковольтным электродом 4. Последний идентичен излучающему электроду 3, диаметр которого 15 mm, а рабочая частота 22 kHz. Напряженность электрического поля между



электродами 3 и 4 регулировалась расстоянием между ними от 10 до 20 кV/см. Максимальное выпрямленное напряжение высоковольтного преобразователя составляло 25 кV. Охлаждение реакционной зоны осуществлялось принудительным способом водой, подающейся в зазор между кюветой 1 и внешней стеклянной оболочкой 5 через подводящий и отводящий штуцера 6.

Многочасовое воздействие приводило к описанным в [11] эффектам, однако концентрация продуктов распада не превышала десятых долей процента, ток через высоковольтные электроды практически отсутствовал, что свидетельствовало о низкой эффективности использования электрической энергии. Полярность напряжения роли не играла.

В процессе поиска оптимальных режимов работы устройства было обнаружено, что при добавлении нескольких капель водопроводной воды в кавитационной области формируется устойчивый объемный разряд, который мог стабильно существовать в течение нескольких

минут, а между электродами возникает ток, который определяется зазором между ними и достигает 1 mA. Добавление дистиллированной воды приводило к провокации отдельных пробоев, однако стабильного свечения не вызывало. Очевидно, что основную роль в формировании разряда играли примеси растворенных в воде электролитов. Было показано, что тип и концентрация (начиная с некоторой пороговой величины) электролита существенного влияния на протекание процесса не оказывают, поэтому для активации разряда целесообразно использование разбавленных растворов таких доступных соединений, как NaCl и др. Устойчивость свечения и размеры кавитационного облака регулировались подаваемой на излучатель мощностью. Процесс также существенно зависел от эффективности системы охлаждения кюветы I , так как сильный разогрев ее содержимого вызывал вскипание углеводородов, приводя к срыву режима стабильного свечения реакционной зоны.

Установлено, что при указанном методе воздействия на *n*-октан и *n*-декан при атмосферном давлении и начальной температуре 20°C за 10 min образуются около 1.5–2% непредельных углеводородов (преимущественно этилен и 1-алкены) и ароматические соединения (преимущественно бензол). Эффективность работы устройства легко оценивается из соотношения подводимой акустической $P_A \leq 30$ W и электрической $P_E \leq 20$ W) мощности и энергии, потраченной на разрыв углерод-углеродных связей, которая определяется по массе подвергшихся термическому крекингу углеводородов. Например, исходная масса образца *n*-октана (C_8H_{18}) составляла 20 g. Масса алкана, подвергшегося термическому крекингу, составила 0.4 g (2% от исходной величины) или $3.5 \cdot 10^{-3}$ mol ($2.1 \cdot 10^{21}$ молекул) *n*-октана. В предположении, что в каждой молекуле *n*-октана разрушается только одна C–C связь, получаем затраченную на разрыв всех связей энергию E_D , которая составляет $7.6 \cdot 10^{21}$ eV (1216 J). Суммарные затраты энергии за 10 минут работы установки составили $E_S = 30\,000$ J, а коэффициент полезного действия процесса — $\eta = E_D/E_S \approx 4\%$. Очевидно, что полученная величина не является предельной и возможно ее дальнейшее увеличение.

Регистрируемая скорость деструкции существенно превышает приведенные в [11] значения. Кроме того, для регистрации процесса не требуется предварительного насыщения углеводорода ксеноном или воздухом (хуже) и постоянной дополнительной подачи этих газов, что являлось необходимым условием в работе [11].

Таким образом, найден эффективный способ использования электрической энергии для разрыва ковалентных связей углеводов в кавитационной зоне в присутствии электрического поля. Очевидно, возникающий внутри кавитационного пузырька электрический разряд приводит к образованию свободных радикалов (или ион-радикалов), которые в момент его схлопывания переносятся в жидкую фазу, где претерпевают характерные реакции распада и/или вызывают цепные реакции. В целом процесс приводит к ряду продуктов деструкции углеводов — низкомолекулярным непредельным, в том числе ароматическим соединениям. Кавитация, наличие электрического поля и даже их комбинация без активации процесса, достигаемой в результате добавления водного раствора электролита, не позволяют вести процесс деструкции с достаточной эффективностью.

Работа выполнена по инициативе и при финансовой поддержке ООО „Интербизнеспроект“, Барнаул.

Список литературы

- [1] *Пищенко Л.И., Климник Н.Г.* Кавитационный реактор. А.с. СССР № 1748336 А2, кл. В 01 F5/00, 1990.
- [2] *Кладов А.Ф.* Способ нагрева жидкости. Патент США № 3385287, кл. 126–247, опубл. 1969. Патент СССР № 1329629, кл. F24 J3/00, 1982, SU 1656980 А1.
- [3] *Патапов Ю.С.* // Теплогенератор и устройство для нагрева жидкостей. А.с. СССР № 458591, кл. F 25B29/00, 1972. Патент RU 2045715. С1, 6 F 25B29/00.
- [4] *Кладов А.Ф.* Способ крекинга нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления. Патент СССР RU № 2078116 С1, кл. 6С 10G 15/00, 15/08. опубл. 1997.
- [5] *Курочкин А.К., Гимаев Р.Н., Валитов Р.Б.* и др. Способ переработки мазута. А.с. СССР № 1377281 А1, кл. С 10 G 7/06, 1984.
- [6] *Кириленко В.Н., Брулев С.О., Иванов В.В.* Способ деструктивной обработки высококипящих нефтяных фракций. Заявка на изобр. № 2000100235/04, Россия.
- [7] *Кириленко В.Н., Брулев С.О., Бесов А.С., Колтунов К.Ю.* Способ повышения октанового числа прямогонных бензинов. Патент России № 2186825, 2002.

- [8] *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.* Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. Томск: СТГ, 2000. 192 с.
- [9] *Назимок В.Ф., Овчинников В.И., Потехин В.М.* Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов. М.: Химия, 1987. 240 с.
- [10] *Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии. Т. 1. М.: Мир, 2002. С. 417.
- [11] *Голубничий И.И., Гончаров В.Д., Протопопов Х.В.* // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 6. С. 515–522.