УДК: 665.77, 661.666

ХАРАКТЕРИСТИКИ САЖ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГЕ

© 2022 г. А. И. Николаев^{1,*}, Б. В. Пешнев^{1,**}, А. С. Филимонов^{1,***}

¹ ΦГБОУ ВО "МИРЭА – Российский технологический университет" (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), 119454 Москва, Россия

*e-mail: nicolaevai@mail.ru **e-mail: peshnevbv@mail.ru ***e-mail: filimonov999@mail.ru Поступила в редакцию 04.06.2021 г. После доработки 04.06.2021 г. Принята к публикации 12.07.2021 г.

Представлены результаты исследования эволюции характеристик дисперсного углерода, образующегося при разложении жидких углеводородов в электрической дуге. Показано, что при увеличении степени разложения сырья (оцениваемого по выходу газа) наряду с изменением его группового состава изменяются характеристики сажи — увеличиваются диаметры частиц и возрастает ее структурность, сажа становится менее реакционноспособной. Эти изменения необходимо учитывать при разработке процесса.

Ключевые слова: электрическая дуга, электрокрекинг углеводородов, дисперсный углерод, сажа **DOI:** 10.31857/S0023117721060128

Химические реакции, протекающие в органических средах под действием электрических разрядов, давно привлекают внимание исследователей. Так, по одной из версий [1], образование жизни на Земле возникло именно благодаря электрическим разрядам. Значительно большее внимание уделялось разложению углеводородов в электрической дуге с целью получения ацетилена [2–4], на котором долго базировалась нефтехимическая промышленность. Этот метод (электрокрекинга) считался менее энергоемким и более экологичным, чем карбидный способ получения ацетилена, и позволял получать газ с большей концентрацией ацетилена, чем термоокислительный пиролиз.

После переориентации нефтехимии на этилен и пропилен интерес к процессу электрокрекинга как к способу получения ацетилена угас, но его рассматривали как метод утилизации отходов химической промышленности и отработанных масел [5–8]. В последние годы прослеживается возобновление интереса к этому процессу, причем не только как к способу утилизации отходов, но и как к одному из вариантов переработки тяжелых, высоковязких нефтей, а наряду с электрической дугой рассматривают и иные способы создания плазмы [9–12]. Разложение в электрической дуге углеводородов, особенно высокой молекулярной массы, приводит к образованию не только ацетиленсодержащего газа, но и значительных количеств сажи. В работах [13—17] предложены схема комплексного использования продуктов электрокрекинга и результаты исследований, подтверждающих возможность получения на их основе широкого спектра различных материалов. Большое место среди них занимают материалы, синтезированные с участием дисперсного углерода, образующегося в процессе разложения.

Этому углероду (саже) всегда уделялось внимание [18, 19]. Большой вклад в его изучение внес Р.И. Эстрин [20, 21]. В результате статистической обработки образцов сажи, полученной при электрокрекинге различных классов углеводородов и гетероатомных соединений, установлено, что при сопоставимом числе атомов углерода в сырье выход сажи в ряду алканы – нафтены – арены увеличивается. При этом дисперсность сажи, полученной из ароматических углеводородов, выше, чем из алканов, но ниже дисперсности сажи, образовавшейся из гетероатомных ароматических соединений. Информация о влиянии молекулярной массы и строения углеводорода на свойства сажи достаточно противоречивая. Так, в ряду алканов октан - тридекан прослеживалась тенден-

Показатель	Образец						
	У В- 1	УВ-2	УВ-3	VB-4	УВ-5	У В- 6	У В- 7
Плотность, г/см ³	0.7163	0.7298	0.7563	0.7858	0.7971	0.8089	0.8155
Коэффициент рефракции	1.4400	1.4449	1.4495	1.4464	1.4499	1.4530	1.4667
Температура начала кипения, $^{\circ}\mathrm{C}$	32	40	55	149	150	249	245
Температура 10%-го отгона, °С	39	67	87	169	202	282	281
Температура 50%-го отгона, °С	48	98	123	194	253	314	310
Температура 90%-го отгона, °С	115	133	170	233	300	310	350
Температура конца кипения, °С	154	161	207	280	310	360	362

Таблица 1. Физико-химические характеристики объектов исследования

ция к увеличению дисперсности сажи при увеличении числа атомов углерода в молекуле; дисперсность сажи, полученной разложением спиртов C_3-C_{10} , была практически одинакова, а для аренов C_6-C_9 скорее следует говорить о снижении дисперсности сажи при увеличении молекулярной массы углеводорода.

Представленные результаты не позволяют однозначно говорить о связи между строением углеводорода и характеристиками дисперсного углерода. Вероятно, это связано с допущением о том, что продуктами электрокрекинга являются только газ (состав и выход которого зависят от природы сырья) и дисперсный углерод. Между тем в работе [22] на примере разложения индивидуальных углеводородов показана возможность образования в процессе электрокрекинга жидких углеводородов, отличающихся строением и молекулярной массой от исходного сырья.

Эти результаты позволяли предположить, что информация о характеристиках сажи электрокрекинга различного сырья носит характер "моментальной фотографии", не учитывающей эволюции жидкой фазы в процессе электрокрекинга. Между тем анализ публикаций [18–20] показывает, что при изменении сырья изменяются дисперсность сажи, шероховатость поверхности ее частиц, уровень структурности, что может отразиться и на конечной продукции, получаемой на базе такой сажи (РТИ, краски, углерод-углеродные композиты).

Учитывая широкие перспективы использования дисперсного углерода, образующегося при разложении углеводородов в электрических разрядах (плазме), представляется необходимым исследование эволюции его характеристик в процессе разложения сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе представлены некоторые результаты исследований изменений жидкой фазы и образующейся сажи в процессе электрокрекинга светлых нефтяных фракций.

В качестве сырья использовались бензиновые (УВ-1 – УВ-3), керосиновые (УВ-4, УВ-5) и дизельные (УВ-6, УВ-7) фракции нефти. Некоторые их физико-химические характеристики приведены в табл. 1.

Образцы сырья также различались групповым составом. Так, содержание алканов в образце УВ-1 составляло, мас. %: 41.9, нафтенов — 33.3, аренов — 23.4. Для образца УВ-2 эти показатели были равны, соответственно, 16.0, 11.3 и 71.1 мас. %, а для образца УВ-3 — 11.1, 0.7 и 86.5 мас. %.

Электрокрекинг проводился в низковольтных нестационарных разрядах по методике, описанной в работах [4–6].

В качестве показателя, характеризующего степень разложения сырья и продолжительность процесса, использовали объем газа (л), который выделяется в процессе электрокрекинга одного литра сырья (выход газа л/л).

После проведения процесса жидкую фазу, содержащую жидкие и твердые продукты крекинга, фильтровали. Извлечение сажи из осадка, осевшего на фильтре (сажевой пасты), осуществляли в аппарате с насадкой Сокслета, используя в качестве экстрагента керосин марки TC-1.

Групповой и компонентный составы жидкой фазы определяли на хроматографе марки *6890N*, укомплектованном пламенно-ионизационным детектором (предел определения $5 \cdot 10^{-12}$ г/л), масс-селективным детектором (предел определения $2 \cdot 10^{-13}$ г/л) и детектором по теплопроводности (предел определения $1 \cdot 10^{-9}$ г/л). Хромато-



Рис. 1. Изменение выхода сажи в процессе разложения сырья: *1*, *2*, *3* – образцы сырья УВ-1, УВ-2, УВ-3 (а); *1*, *5*, *6* – образцы сырья УВ-1, УВ-5 и УВ-6 (б).

граф оснащен аппаратно-программным комплексом *ChemStation* и имеет масс-спекрометрическую базу данных *NIST98* для автоматической идентификации веществ.

Удельную поверхность сажи, ее структурированность, оцениваемую по конечной степени пироуплотнения, и средний диаметр сажевых частиц определяли методом КомпАС [20, 21].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием K_{α} -излучения и графитового кристалла-монохроматора. Съемка проводилась по схеме Брегга-Брентано. Регистрация отражения осуществлялась сцинциляционным счетчиком СРС-4. Режим работы дифрактометра ДРОН-2: угол записи — 1°/мин, напряжение 35 кВ, сила тока 20 мА.

Реакционную способность саж определяли их окислением диоксидом углерода по методике, описанной в работе [23]. Изменение состава газа и физико-химических характеристик жидкой фазы (плотности, фракционного состава) в процессе электрокрекинга аналогично описанному в работе [24].

В данной статье основное внимание уделено характеристикам дисперсного углерода (сажи), образующегося при разложении углеводородов в электрических разрядах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показано изменение выхода сажи в процессе электрокрекинга. Эти данные соответствуют установленным ранее закономерностям — при увеличении содержания в сырье ароматических углеводородов (рис. 1, а), также как и при повышении молекулярной массы сырья (рис. 1, б), выход сажи возрастает.

Более важен нелинейный характер зависимостей, описывающих выход сажи. Объяснить его можно только изменением группового состава сырья, а именно снижением содержания в нем алканов и увеличением концентрации аренов (табл. 2).

состава образца УВ-1 в процессе электрокрекинга				
Степень	Солержание групп мас %			

Изменение группового углеволоропного

Степень	Содержание групп, мас. %					
разда УВ-1, л/л	алканы	нафтены	алкены	арены		
0	41.9	33.3	0.0	23.4		
20	33.4	27.7	5.0	32.8		
60	24.8	20.5	2.2	51.2		
100	6.8	13.0	1.0	77.6		
180	1.1	11.5	1.0	85.3		



Рис. 2. Изменение удельной поверхности и структурности сажи в процессе электрокрекинга: *1*, *6* – образцы сырья УВ-1 и УВ-6 соответственно.

Накопление в жидкой фазе ароматических структур сопровождается существенным увеличением выхода сажи.

В образце УВ-3 содержание аренов значительно выше (85.6 мас. %), изменение его группового состава в ходе процесса менее выражено (концентрация аренов при степени разложения 180 л/л — 91.6 мас. %), соответственно менее заметно и изменение выхода сажи.

Следует отметить, что в процессе электрокрекинга изменялся не только выход сажи, но и ее характеристики (рис. 2).

Видно, что по мере увеличения степени разложения сырья увеличивается структурированность сажи (возрастает конечная степень ее пироуплотнения) и снижается дисперсность сажевых частиц, что приводит к снижению адсорбционной поверхности. Прослеживается связь между составом жидкой фазы и характеристиками образующегося углерода – ароматизация сырья сопровождается снижением дисперсности сажевых частиц и повышением структурности сажевых агрегатов. Такая же закономерность отмечена при сопоставлении образцов саж, полученных из сырья различного группового состава (выход газа во всех случаях равен 20 л/л). Так, диаметр сажевых частиц, полученных из УВ-1, был равен 23.3 нм, УВ-2 – 25.6 нм, а УВ-3 – 27.5 нм. Эти результаты несколько противоречат приведенным в работе [19], авторы которой не учитывали изменения

группового состава сырья в процессе электрокрекинга.

Изменение характеристик сажи может быть вызвано не только изменением состава сырья, но и продолжением роста сажевых частиц, усложнением структур. В этой связи были проведены исследования, в которых каждый раз после выхода газа 20 л/л, сажа выводилась из реакционной массы, а жидкая фаза подвергалась дальнейшему разложению. Условно такие эксперименты обозначены как эксперименты "с циркуляцией сырья". В табл. 3 для сравнения приведены результаты, полученные при различных условиях проведения процесса.

При проведении процесса с "циркуляцией сырья" характер изменения среднего диаметра сажевых частиц (удельной поверхности сажи) и конечной степени пироуплотнения (структурность сажи) при увеличении степени разложения сырья аналогичен отмеченному ранее: с увеличением степени разложения (повышением ароматизации жидкой фазы) структурность сажи и средний диаметр ее частиц увеличиваются, а удельная поверхность снижается. но средний диаметр сажевых частиц, полученных при "циркуляции сырья", был меньше. Это свидетельствует о том, что при проведении процесса без циркуляции сырья и промежуточного вывода сажи в реакционной зоне наряду с образованием новых сажевых частиц продолжается рост сформировавшихся ранее. В этом случае сажи, полученные при различной ор-

Показатель	Выход	Условие проведения процесса			
Показатоль	газа, л/л	без циркуляции сырья	с циркуляцией сырья		
Средний диаметр сажевых частиц, нм	20	15.1	15.1		
	40	17.5	15.9		
	60	21.1	17.4		
Конечная степень пироуплотнения, %	20	289	289		
	40	294	314		
	60	298	365		

Таблица 3. Влияние условий проведения процесса электрокрекинга на характеристики сажи (сырье УВ-4)

ганизации процесса, должны отличаться не только размерами сажевых частиц и сложностью структур.

Действительно, все сажи, полученные в экспериментах "с циркуляцией сырья", были рентгеноаморфны. Однако если время пребывания сажи в реакционной зоне не ограничивалось, то в дисперсном углероде появлялись кристаллические фазы (рис. 3), интенсивность отклика которых возрастала при увеличении времени контакта.

Это согласуется с результатами определения реакционной способности саж, полученных при различном времени их пребывания в реакционной зоне. Энергия активации реакции окисления сажи, полученной электрокрекингом образца УВ-7 при степени разложения ~35 л/л, составляла 545 кДж/моль; после увеличения степени разложения до 100 л/л, энергия активации возросла до 660 кДж/моль, а при выходе газа 160 л/л энергия активации реакции окисления превышала 800 кДж/моль.

Очень важно отметить изменение структурности сажи в процессе электрокрекинга (рис. 2, табл. 3). В работах [13, 16] указывалось на возможность получения коксов из паст электрокрекинга. Установлено, что в процессе разложения концентрация сажи в пасте снижается (рис. 4). Отмеченное снижение содержания сажи в пасте связано с увеличением объема пористого пространства сажевых структур, в котором адсорбируется жидкая фаза, также изменяющаяся в ходе процесса. Так, экстракт, полученный из пасты электрокрекинга УВ-6 при выходе газа 100 л/л, содержал 23.6% алканов и 69.1% аренов. При степени разложения того же сырья 120 л/л, содержание аренов в экстракте возросло до 75.5%, а алканов снизилось до 15.5%.

Изменение структурности сажи электрокрекинга и адсорбированных ею жидких продуктов



Рис. 3. Дифрактограммы образцов саж, полученных электрокрекингом УВ-3 (без циркуляции сырья): выход газа 40 л/л (а); выход газа 80 л/л (б).



Рис. 4. Изменение содержания сажи в пасте в процессе электрокрекинга: *1, 4, 6* – образцы сырья УВ-1, УВ-4 и УВ-6 соответственно.

уплотнения в ходе процесса необходимо учитывать при коксовании пасты. Согласно [16, 25], наличие дисперсного углерода в углеводородном сырье не только увеличивает выход кокса, но и влияет на его характеристики.

Изменение характеристик пасты следует принимать во внимание и при других возможных направлениях ее использования [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют о том, что в процессе электрокрекинга углеводородного сырья изменяются не только состав газообразных продуктов и жидкой фазы, но и характеристики дисперсного углерода – его удельная поверхность снижается, а структурность возрастает. Обусловлено это не только изменением группового состава сырья, но и продолжающимся ростом сажевых частиц, усложнением структур. Увеличение времени пребывания сажевых структур в зоне электрических разрядов приводит к появлению в дисперсном углероде кристаллической фазы, снижению его реакционной способности. Все эти факторы необходимо учитывать при разработке технологии переработки нефти в электрической дуге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Солдатенков А.Т., Ле Туан Ань, Чыонг Хонг Хиеу, Никитина Е.В., Аларкон Х.Р., Мамырбекова-Бекро Ж.А. Природные биологически активные вещества. Прикладная органическая химия. Ханой: Изд-во Знания, 2016. 376 с.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1 2022

- 2. *Милославский С.Е., Глизманенко Д.Л.* // Автогенное дело. 1935. № 8. С. 29.
- Gladish H. // Hydrocarbon Proc. & Petrol. Ref. 1962.
 V. 41. № 6. P. 159.
- 4. *Печуро Н.С., Песин О.Ю. //* Итоги науки и техники. 1984. Т. 9. С. 60.
- Алемаскин С.Г. Исследование и разработка процесса переработки жидких хлорорганических отходов в электрических разрядах: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1978. 195 с.
- Петрусенко А.П. Разложение жидких азотсодержащих органических соединений и отходов химических производств в электрических разрядах: Дис... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1984. 193 с.
- 7. Эстрин Р.И. Способ переработки отходов: А. с. 233346 СССР // Б.И. 1986. С. 19.
- Прокопьев И.А., Чулков И.П., Лихтерова Н.М., Французов В.К. Способ получения пластической смазки: Пат. 2160767 РФ // Б.И. 2000. С. 6.
- 9. Ганиева Г.Р., Галеев И.Г., Гисматуллин Н.К., Зиганшин Д.И., Тимеркаев Б.А. // Вестн. Казанск. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2012. № 4. С. 184.
- 10. Бодыков Д.У., Салахов Р.Х. // Горение и пламя. 2020. Т. 18. № 1. С. 29.
- Тимеркаев Б.А., Ганиева Г.Р. // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т. 1. № 10. С. 126.
- Латышенко К.П., Гарелина С.А. // Изв. МГТУ МА-МИ. 2014. Т. 3. № 1. С. 10.
- 13. *Николаев А.И., Пешнев Б.В., Абу Д.О., Асилова Н.Ю. //* Хим. пром-ть сегодня. 2011. № 7. С. 3.

- Пешнев Б.В., Магомедов Р.Н., Полушина О.В., Николаев А.И., Асилова Н.Ю. // Вестн. МИТХТ. 2012. Т. 7. № 5. С. 69.
- 15. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Третьяков В.Ф. // АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо. 2014. № 4. С. 8.
- 16. Николаев А.И. // Вестник МИТХТ. 2014. № 4. С. 56.
- Николаев А.И., Пешнев Б.В. // АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо. 2014. № 5. С. 8.
- 18. Кокурин А.Д., Колодин Э.А. // ХТТ. 1966. № 9. С. 5.
- 19. *Песин О.Ю., Эстрин Р.И.* // ХТТ. 1999. № 1. С. 60. [Solid Fuel Chemistry, 1999, no. 2, p. 42]

- 20. Эстрин Р.И. Разработка метода комплексного анализа саж (технического углерода): Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1988. 173 с.
- 21. *Песин О.Ю., Эстрин Р.И.* // ХТТ. 1997. № 3. С. 14. [Solid Fuel Chemistry, 1997, vol. 31, no. 3, p. 12]
- 22. Бельченко И.Н., Петрусенко А.П., Песин О.Ю. // Хим. пром-ть. 1992. № 7. С. 14.
- 23. Пешнев Б.В., Николаев А.И., Пилипейко А.Ю., Эстрин Р.И. // XTT. 2007. № 1. С. 59. [Solid Fuel Chemistry, 2007, vol. 41, no. 1, p. 52]
- 24. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Трофимова Н.Н. // Вестн. МИТХТ. 2012. Т. 7. № 6. С. 60.
- 25. Абу Д.О. Технология утилизации жидких органических отходов в электрической дуге с получением углеродных материалов: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГУТХТ, 2014. 107 с.