

УДК 547.261+547.024+ 661.721.43

*О.Б. Целищев<sup>a</sup>, М.Г. Лорія<sup>a</sup>, С.В. Бойченко<sup>b</sup>, П.Й. Єлісєєв<sup>a</sup>, І.В. Матвєєва<sup>b</sup>***ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ НА ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГЛЕВОДНІВ В КАВІТАЦІЙНОМУ РЕАКТОРІ**<sup>a</sup> Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, м. Сєвєродонецьк<sup>b</sup> Національний авіаційний університет, м. Київ

Предметом дослідження є процес прямої кавітаційної конверсії вуглеводнів бензину в суміші з водним розчином пероксиду водню в компоненти моторних палив. Виконано вплив параметрів процесу на ступінь конверсії алканів у метанол. Проведено аналіз технологічного процесу прямої кавітаційної конверсії вуглеводнів бензину в компоненти моторних палив як об'єкта керування. Визначені вихідні, регулюючі та збуджуючі параметри цього процесу. Експериментально досліджено процес прямої кавітаційної конверсії вуглеводнів в компоненти моторних палив, наприклад, в метанол та толуол, на основі кавітації з водним розчином пероксиду водню. Запропонована технологія дозволяє збільшити октанове число бензину. Встановлено, що при кавітаційному обробленні бензину без пероксиду водню відбуваються процеси ізомеризації парафінів та утворення толуолу, що дозволяє збільшити октанове число бензину на ~4 одиниці, тоді як з водним розчином пероксиду водню на ~10–12 одиниць. Було встановлено оптимальні параметри кавітаційного оброблення бензину, які забезпечують збільшення його октанового числа. Досліджено параметри, за межами яких метанол і толуол в продуктах кавітаційної переробки не визначені. Причиною є відсутність умов для створення кавітації і, як наслідок, для створення відповідних радикалів. Технологічна установка кавітаційного перероблення вуглеводнів в метанол характеризується достатньо високою ефективністю, невеликою кількістю апаратів, малою енерго-, матеріало- та металоємністю, а параметри процесу цілком досяжні в промислових умовах.

**Ключові слова:** моторне паливо, кавітаційний реактор, вуглеводні, метанол, октанове число, інформаційно-логічна схема, ступінь конверсії.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2018-121-6-148-158

**Вступ**

Сучасні бензини складаються з різних класів речовин: алканів, ізоалканів, ароматичних вуглеводнів тощо. Вміст складових бензину регламентується стандартами якості. Для досягнення відповідності бензинів стандартам якості використовують різні добавки. Найбільш розповсюдженими з них є спирти (метанол, етанол тощо), ефіри, толуол [1,2]. Створення простого та низьковартісного способу синтезу цих сполук з компонентів бензину з метою покращення якісних показників моторного палива є важливою та актуальною задачею [2]. Для вирішення цієї задачі запропоновано використати кавітаційний вплив на вуглеводневу суміш у присутності водного розчину пероксиду водню.

Використання кавітаційного реактора та розробленої установки [3–6] дозволить створити умови, за яких зазначені речовини зможуть утворюватися безпосередньо з компонентів бензину. Бензини фактично являють собою суміш вуглеводнів C5–C10, що належать до різних класів. Враховуючи це, цікавим є встановити, які саме з вуглеводнів зазнають змін при кавітаційному переробленні бензину з пероксидом водню та без пероксиду водню. Також важливим є питання стосовно того, яким чином кавітаційне перероблення впливає на якість одержаного бензину. В якості інтегрального показника якості бензину обрано його октанове число.

Актуальність роботи полягає у тому, що добавки до бензинів, які покращують якість бен-

зинів можуть бути одержані з алканів висхідного бензину. Це у перспективі дозволить відмовитись від закупки добавок за кордоном, а слід зменшити енергетичну незалежність України.

Відомо, що кавітаційне оброблення на сьогодні використовується досить успішно для вирішення проблеми покращення тих чи інших властивостей як паливних нафтових фракцій, так і товарних нафтопродуктів.

Так, авторами [1] експериментально підтверджена можливість виділення енергії активації в кількості, що перевищує енергію, що необхідна для деструкції молекул вуглеводня на радикал-іони і участь в реакціях ізомеризації і ароматизації. Автори [2] запропонували спосіб оброблення біопалив та похідних біопалив гідродинамічною кавітацією. Спосіб характеризується тим, що генератором коливач тиску створюється інтенсивний кавітаційний потік і одночасно здійснюється механічний, тепловий та ультразвуковий вплив. При цьому здійснюється гомогенізація біопалива, змінюється його фізичні властивості, руйнуються кластерні утворення, розчинюються і змішуються присадки та добавки, і, як результат, зростає октанове число. Втім, збільшення часу кавітаційного оброблення бензину негативно впливає на величину октанового числа.

Цей факт є важливим, враховуючи те, що сучасні виробники автомобільних бензинів, у першу чергу, концентрують увагу на підвищенні найважливішої експлуатаційної властивості бензинів – детонаційної стійкості (октанове число).

Це, як правило, досягається шляхом додавання до бензинів різноманітних високооктанових компонентів [3–5]. Ізоалкани є найбільш цінними компонентами моторного та авіаційного палива [6]. Ізоалкани забезпечують високе октанове число, низьку температуру застигання, а також підвищену теплотворну здатність поряд з високою стабільністю при зберіганні. З огляду на те, що одним з основних джерел забруднення навколишнього середовища є транспорт, останнім часом особливі вимоги висуваються до складу палив. Цим обумовлений додатково підвищений попит на екологічно найбільш прийнятні ізопарафіни. Перетворення нижчих аліфатичних спиртів C2–C5 у присутності нікелю і мідьвмісних каталізаторів досліджувався в роботі [7]. Показано, що в присутності металооксидних каталізаторів реакції етерифікації і гомологізації є основними маршрутами каталітичних перетворень аліфатичних

спиртів C2–C5. В результаті протікання цих реакцій утворюються кисневмісні продукти: прості і складні ефіри, альдегіди, кетони, ацетали, а також аліфатичні спирти. Ці продукти містять більше число вуглецевих атомів в ланцюзі вуглеводневого остова в порівнянні з вихідними реагентами. Ізоалкани в продуктах конденсації становлять лише ~2,0% [8].

В роботах [16–18] досліджено механізм кавітаційної конверсії метану, пропану та бутану в метанол. В роботі [9] експериментально досліджено кавітаційну конверсію алканів на прикладі метану, пропану та бутану в метанол. Доведено, що в умовах, які створюються в кавітаційному реакторі, розчин пероксиду водню розкладається на два гідроксильних радикали, що вступають у взаємодію з молекулою алкану з подальшим утворенням молекули метанолу. Досліджено вплив зміни тиску перед форсункою, концентрації пероксиду водню у водному розчині, що подається в реактор, і конструктивних параметрів реактора на ступінь конверсії алканів в метанол. Встановлено, що для перетворення метану, пропану і бутану в метанол, оптимальними є такі технологічні параметри: тиск перед форсункою, концентрація пероксиду водню у водному розчині. Тиск перед форсункою 19 МПа, тиск забезпечує швидкість проходження розчину не менш 140 м/с через форсунку діаметром 1 мм. Концентрація пероксиду водню у водному розчині, що подається в реактор 10% [10]. Максимальний ступінь конверсії газоподібних алканів в метанол, що вдалося досягти, склав 10%.

В роботі [11] описано конструкцію кавітаційного реактора для кавітаційної конверсії газоподібних алканів в метанол, а в [12] технологічна схема, що реалізує запропонований спосіб. Аналіз технологічної схеми та конструкції реактора дозволив зробити висновок, що після незначних доробок вони можуть бути придатними для кавітаційного перероблення рідких вуглеводнів в компоненти моторних палив.

Метою здійснення експериментальних досліджень прямої кавітаційної конверсії вуглеводнів в компоненти моторних палив, у тому числі і у метанол, є підтвердження розробленого в [13] теоретичного обґрунтування цього процесу. А також встановлення впливу зміни параметрів процесу на ступінь конверсії алканів у метанол (концентрації метанолу на виході установки).

Для досягнення поставленої мети були поставлені такі завдання:

– виконати аналіз технологічного процесу прямої кавітаційної конверсії вуглеводнів у метанол як об'єкта керування;

– вдосконалити конструкцію кавітаційного реактора для перероблення рідких у нормальному стані вуглеводнів;

– визначити оптимальні параметри процесу.

**Методологія здійснення кавітаційної конверсії вуглеводнів в компоненти моторних палив**

Вихідними параметрами цього процесу, безумовно, є концентрація метанолу в розчині на виході установки або ступінь конверсії вуглеводнів в метанол. Регулюючими параметрами є витрата розчину перексиду водню, витрата вуглеводнів на конверсію. До збурюючих параметрів слід віднести: тиск на виході насоса високого тиску, концентрація перексиду водню у водному розчині, співвідношення витрат вуглеводень – розчин перексиду водню.

Результатом аналізу технологічного процесу як об'єкта керування є інформаційно-логічна схема. Розглянемо кавітаційну конверсію вуглеводнів в компоненти моторних палив в кавітаційному реакторі як об'єкт керування. Інформаційно-логічна схема цього процесу наведена на рис. 1.

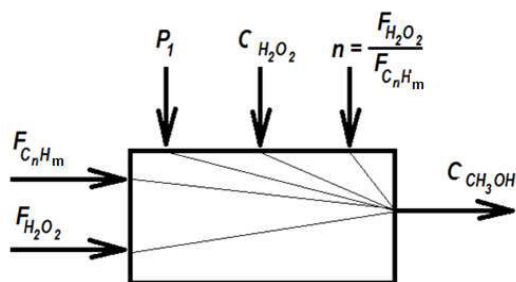


Рис. 1. Інформаційно-логічна схема кавітаційної конверсії вуглеводнів в компоненти моторних палив

Як впливає з виконаного аналізу, процес конверсії вуглеводнів в компоненти моторних палив, в тому рахунку в метанол, є одномірним. Для дослідження цього процесу слід стабілізувати всі регулюючі та збурюючі параметри. Після цього змінювати тільки один із цих параметрів у межах досліджуваного діапазону з певним кроком, фіксуючи при цьому значення вихідного параметра.

У даному випадку бензин розглянуто, як модельну суміш, що складається з груп вуглеводнів, таких як парафіни, ізопарафіни, олефіни, нафтени, ароматичні вуглеводні та оксиге-

нати. Для вивчення процесів, що відбуваються при кавітаційному обробленні бензинів, використана установка, показана на рис. 2. Вуглеводнева сировина (низькооктановий бензин, легкий дистилат) подавалися разом з розчином перексиду водню насосом високого тиску. Фотографію установки наведено на рис. 3.

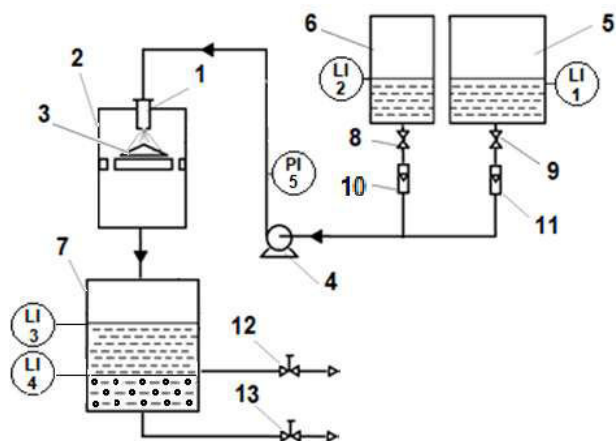


Рис. 2. Структурна схема кавітаційної установки конверсії вуглеводнів на компоненти моторних палив



Рис. 3. Фото установки для кавітаційного перероблення вуглеводнів в компоненти моторних палив

нати. Як сировина може бути використаний прямогонний бензин, легкий дистилат і дизельне паливо. Для одержання загальної картини процесів, що відбуваються в бензині, були здійснені експериментальні дослідження. Мета цих досліджень – визначити вплив дії перексиду вод-

Таблиця 1

## Масовий склад висхідного бензину, %

Група	Парафіни	Ізопарафіни	Ароматика	Нафтени	Олефіни	Оксигенати	Всього
1	–	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–	–
3	0,237	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,237
4	1,285	0,512	0,000	0,000	0,315	0,000	2,112
5	15,403	12,467	0,000	0,000	0,180	5,466	33,516
6	9,515	11,647	4,345	4,645	3,434	0,000	33,586
7	2,928	4,345	0,000	1,120	1,039	0,000	9,432
8	0,945	0,553	3,849	4,261	0,000	0,000	9,608
9	0,000	0,387	0,669	0,328	0,000	0,000	1,384
10	0,000	0,000	1,308	0,000	0,000	0,000	1,308
11	0,000	1,317	0,000	0,000	0,000	0,000	1,317
Всього:	30,314	31,228	10,170	10,355	4,969	5,466	92,50

ню на хід процесу конверсії вуглеводнів в компоненти моторних палив. Як форсунки були використані звужуючі пристрої, форма каналу в яких була близькою до дозвукового сопла Лаваля. Діаметр форсунок становив 0,5, 0,7 і 1,0 мм. Моторне паливо подавалося з напірної ємності 5 об'ємом 80 л, а пероксид водню з напірної ємності 6 об'ємом 8 л. З метою вирівнювання тисків в напірних ємностях кришки цих двох напірних ємностей з'єднані між собою трубопроводом. Для забезпечення рівномірної подачі розчину пероксиду водню він струминою вводиться в потік моторного палива. Витрати бензину та пероксиду водню регулювалися за допомогою вентилів 8 та 9, а контролювалися за допомогою витратомірів 10 та 11 відповідно. З нагнітання насоса високого тиску 4 потік спрямовувався в кавітаційний реактор 2, де через форсунку 1 подавався на конусоподібну перешкоду 3. В реакторі відбувалися перетворення вуглеводнів, що описано в [13]. Продукти перероблення збиралися в ємності продуктів 7 об'ємом 100 л. Після відстоювання та розділення з водним розчином пероксиду водню, продукти перероблення відводилися через вентилі 12 та 13 та піддавалися хроматографічному аналізу.

Витрата бензину змінювалася в діапазоні від 0 до 7 л/хв. Витрата водного розчину пероксиду водню заздалегідь заданої концентрації подавався з витратою від 0 до 0,7 л/хв. Витрата моторного палива та пероксиду водню контролювалася за допомогою витратомірів. Регулювалася витрата за допомогою регулюючих вентилів, встановлених в лінії подачі моторного палива та розчину пероксиду водню на всмоктування насоса високого тиску. Номінальна потужність насоса 3,5 кВт. Тиск на вході в реактор

(перед форсункою) змінювався в діапазоні від 0 до 30 МПа. У реакційній зоні кавітаційного реактора відбуваються процеси, механізм яких описано в [6]. Продукти реакції піддавали хроматографічному аналізу хроматографом «Кристал 2000».

**Результати та їх обговорення**

Для апробації запропонованої технології було поставлено серію дослідів, метою яких було вивчення того, які процеси протікають у кавітаційному реакторі. Для цього було закуплено 1100 літрів низькооктанового бензину. Цей бензин було перероблено на установці, фотографія якої наведена на рис. 3 двома партіями: 100 літрів та 1000 літрів. Перша партія була перероблена без пероксиду водню, а друга – з пероксидом водню. Внаслідок цього були отримані залежності концентрації різних компонентів бензину залежно від тиску перед форсункою.

Склад висхідного бензину та аналіз його октанового числа наведено в табл. 1 та 2.

Таблиця 2

## Аналіз ОЧ висхідного бензину

Група	Дослідницький метод	Моторний метод
Парафіни	16,096	13,651
Ізопарафіни	27,958	24,940
Ароматика	11,362	9,684
Нафтени	6,826	5,128
Олефіни	3,555	3,709
Оксигенати	6,395	6,033
Неідентифіковані	2,732	5,086
Всього:	74,924	72,231

Кількість піків на хроматографі склала 47.

Ідентифіковано – 42.

Інтегральним показником якості моторного палива було обрано октанове число, що визначалося за дослідницьким і моторним методами хроматографом та октанометром. Результати дослідження зміни октанового числа бензину після кавітаційного оброблення від зміни тиску перед форсункою наведені на рис. 4. Витрата бензину в цих дослідженнях склала 5 л/хв.

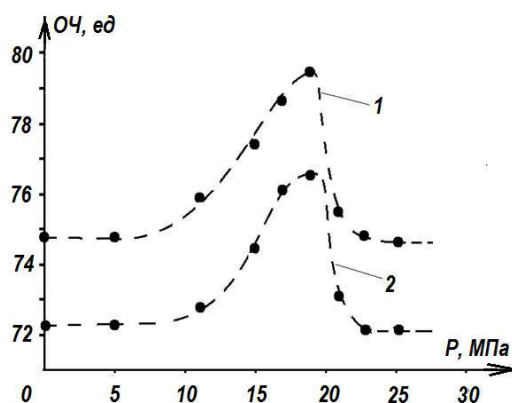


Рис. 4. Залежність октанового числа бензину після кавітаційного оброблення від тиску перед форсункою за показами приладу Shatoh SX 200: 1 – дослідницький метод; 2 – моторний метод

Як впливає з аналізу залежностей, наведених на рис. 4, при тиску меншому за 10 МПа, жодних змін з досліджуваним бензином не відбувається. При збільшенні тиску з 10 МПа до 20 МПа, октанове число зростає за дослідницьким методом на 4,7 одиниці (з 74,9 до 79,6) та на 4,3 одиниці (з 72,2 до 76,7) за моторним.

Максимальне октанове число, що вдалося досягти, відповідає тиску 19 МПа. При подальшому збільшенні тиску спостерігається зворотний ефект, октанове число починає зменшуватися. При тиску вище 23 МПа жодних змін в складі бензину вже не відбувається. Пояснюється це тим, що при таких параметрах за форсункою весь бензин переходить в паровий стан і ефект кавітації не порявляється.

Результати хроматографічного аналізу бензину після кавітаційного оброблення при тиску 19 МПа вказують на те, що після кавітаційного оброблення в бензині з'явився толуол. Концентрація толуолу склала ~3%. Залежність концентрації толуолу, що утворився в наслідок кавітаційного оброблення бензину без водного розчину пероксиду водню, наведена на рис. 5.

Цікавим є той факт, що при кавітаційному

обробленні бензину зміни відбуваються не у всіх групах складових частин бензину й більш того усередині однієї групи зміни відбуваються не у всіх гомологах.

Результати досліджень зміни масового складу фракцій бензину після кавітаційного оброблення без пероксиду водню наведено на рис. 6–9.

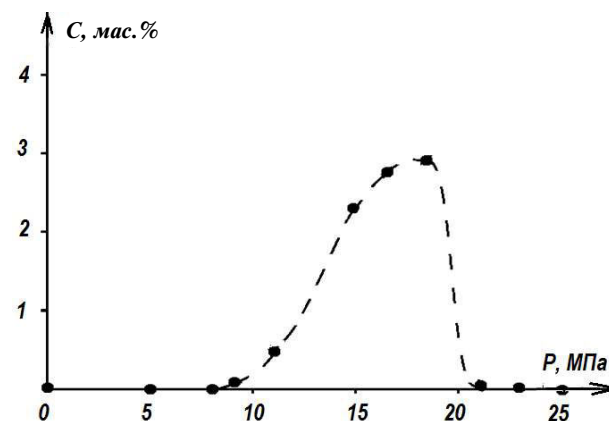


Рис. 5. Залежність вмісту утвореного толуолу внаслідок кавітаційного оброблення бензину без пероксиду водню від тиску перед форсункою

Зміни, що відбулися у групі парафінів (алкани) наведено на рис. 6. Як впливає з наведених результатів, найбільші зміни відбулися з гексаном. Його концентрація змінилася з 6,8% до 4,2%. Зміни концентрації пентану та гептану відбулися з 8,4% до 7,8% та з 7,3% до 6,9%, відповідно. Максимальні зміни концентрації парафінів відбулися при тиску 19–20 МПа. При збільшенні тиску більше 21 МПа зміни в складі парафінів не спостерігалися.

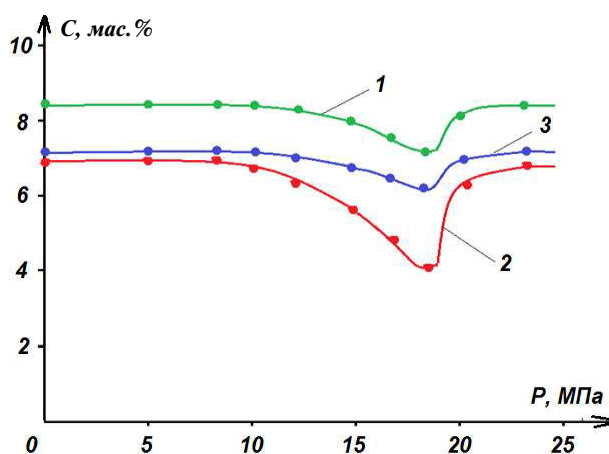


Рис. 6. Залежність вмісту парафінів 1 – C<sub>5</sub>; 2 – C<sub>6</sub>; 3 – C<sub>7</sub> при кавітаційному переробленні без пероксиду водню від тиску перед форсункою

В групі нафтенів найбільш суттєвих змін зазнали сполуки  $C_6$  та  $C_8$ . Концентрація  $C_6$  та  $C_8$  змінилася з 6,2% до 1% та з 13,8% до 1,9%, відповідно (рис. 7). Максимальна зміна концентрації спостерігалася при тиску 19–20 МПа. При тиску меншому за 9 МПа та більшому 21 МПа зміни концентрацій в групі нафтенів не спостерігалися.

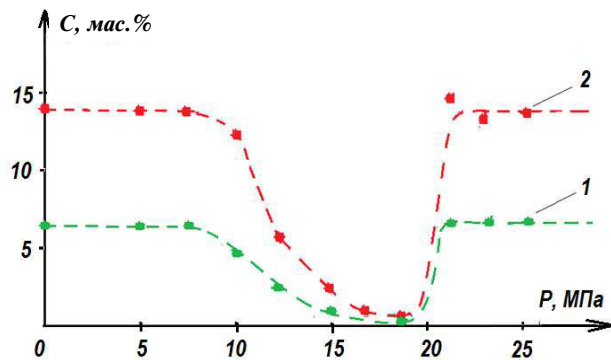


Рис. 7. Залежність вмісту нафтенів:

1 –  $C_6$ ; 2 –  $C_8$  при кавітаційному переробленні без пероксиду водню від тиску перед форсункою

В групі олефінів найбільших змін зазнала група  $C_6$ . Її концентрація змінилася з 4,8% до 2,6% (рис. 10). При цьому зміна концентрацій в представниках груп  $C_7$  та  $C_8$  майже не спостерігалася. Як і в попередніх випадках, максимальні зміни відбулися при тиску 19–20 МПа.

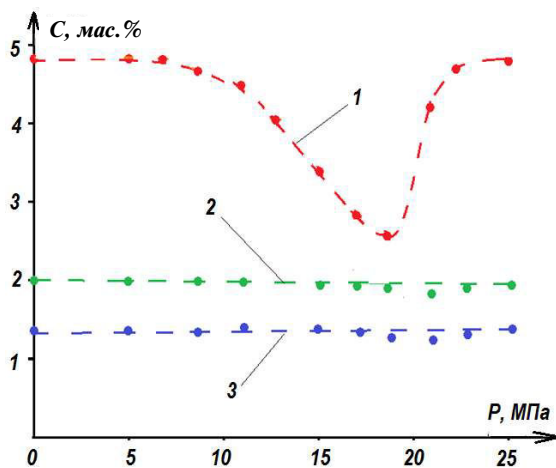


Рис. 8. Залежність вмісту олефінів:

1 –  $C_6$ ; 2 –  $C_7$ ; 3 –  $C_8$  при кавітаційному переробленні без пероксиду водню від тиску перед форсункою

Унаслідок кавітаційного оброблення бензину відбулося незначне збільшення концентрації ізопарафінів з 31,22% до 32,61%. При цьому

масова концентрація гексану зменшилася з 9,15% до 5,92%. Відбувається це за рахунок процесу кавітації, що відбувається в бензині. Внаслідок кавітаційного впливу руйнуються зв'язки C–C в алканах (переважно в гексані) і надалі відбувається утворення ізопарафінів і толуолу. Як впливає з наведеної залежності (рис. 5), максимальна концентрація толуолу, яку вдалося досягти, склала 3% за тиску 19–20 МПа. Метанол у досліджуваних зразках не виявлено. Таким чином, наведені результати підтверджують, що при кавітаційному обробленні бензину без пероксиду водню відбуваються процеси деструкції вуглеводнів (переважно парафінів і нафтенів). Як наслідок, також відбуваються процеси ізомеризації та синтезу толуолу. Все це дозволяє збільшувати октанове число досліджуваного бензину до 5 одиниць.

Для визначення впливу водного розчину пероксиду водню на процес кавітаційного оброблення бензину було поставлено серію дослідів, в якій витрата бензину складала 4,5 л/хв, а витрата водного розчину пероксиду водню складала 0,5 л/хв. Концентрація пероксиду водню у водному розчині змінювалася в діапазоні від 0 до 20%. Тиск в цій серії дослідів складав 19 МПа. Залежність октанового числа бензину після кавітаційного оброблення з водним розчином пероксиду водню від концентрації пероксиду водню у водному розчині наведена на рис. 9.

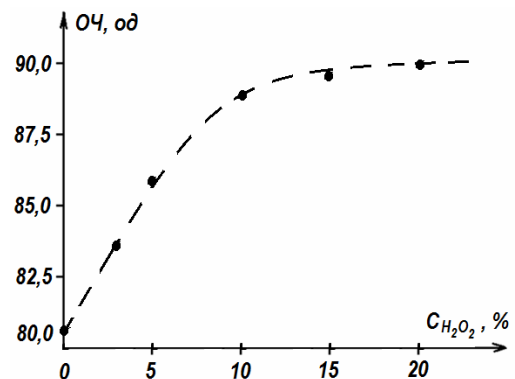


Рис. 9. Залежність октанового числа бензину (дослідницький метод) від концентрації пероксиду водню в водному розчині при співвідношенні бензин:розчин пероксиду водню=10:1, тиск 19 МПа

Суміш бензину і розчину пероксиду водню, що не прореагувала, збирають у збірнику 7 (рис. 2) та після відстоювання розділяють. Бензин піддають хроматографічному аналізу.

З аналізу отриманої залежності (рис. 9)

можна зробити висновок, що додавання до бензину розчину пероксиду водню з концентрацією до 10% приводить до суттєвого збільшення октанового числа. Таким чином вдалося підвищити цей показник до 88 одиниць. Подальше збільшення концентрації пероксиду водню не призводить до подальшого суттєвого збільшення октанового числа. Так, за концентрації пероксиду водню 20%, октанове число за дослідницьким методом склало 89,9 одиниць.

Аналіз масового складу бензину після кавітаційного оброблення з водним розчином пероксиду водню 10% та відстоювання наведено в табл. 3.

Кількість піків на хроматограмі зросла і склала 132, з яких ідентифіковано – 110. Внаслідок кавітаційного оброблення масова частка парафінів (алканів) зменшилася до 18,601%. При цьому збільшилася масова частка ізопарафінів до 33,036%, а масова частка ароматичних вуглеводнів збільшилася до 16,728%.

Крім того, в досліджуваних пробах було визначено толуол у кількості 3,1% та метанол у кількості 4,9%, яких не було визначено у висхідному бензині. Залежності концентрацій метанолу та толуолу, що утворюються в наслідок кавітаційного оброблення бензину з водним розчином пероксиду водню 10% наведено на рис. 10.

Максимальна концентрація метанолу та толуолу, що утворюються в процесі відповідає тиску 19 МПа. Це тиск, при якому відбувається процес кавітації водного розчину пероксиду водню, а відповідно й утворюються гідроксильні радикали, є найбільш ефективним.

Результати досліджень зміни масового складу фракцій бензину після кавітаційного оброб-

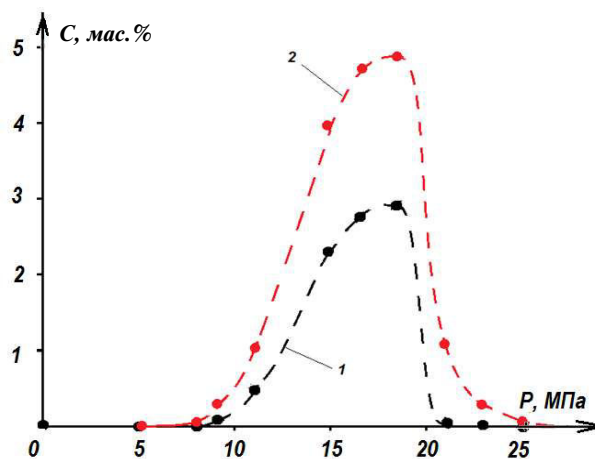


Рис. 10. Залежність вмісту толуолу та метанолу, що утворювалися внаслідок кавітаційного оброблення бензину з водним розчином пероксиду водню 10%: 1 – толуол; 2 – метанол від тиску перед форсункою

лення з водним розчином пероксиду водню 10% наведено на рис. 11–13. Як впливає з наведених експериментальних даних, в групі парафінів (алканів) найбільших змін зазнав гексан. Його концентрація змінилася з 6,8% до 3,8%. Зміни концентрації пентану та гептану відбулися з 8,4% до 6,8% та з 7,3% до 6,2%, відповідно. Максимальні зміни концентрації парафінів відбулися при тиску 19–20 МПа. При збільшенні тиску більше 21 МПа зміни в складі парафінів не спостерігалися. У порівнянні з процесом, що відбувався без пероксиду водню, в цьому випадку ступінь перетворення алканів зростає в 1,1–1,2 рази.

На рис. 12 наведені результати досліджен-

Таблиця 3

Масовий склад бензину після кавітаційного оброблення, %

Група	Парафіни	Ізопарафіни	Ароматика	Нафтени	Олефіни	Оксигенати	Всього
1	–	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–	–
3	0,592	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,592
4	1,787	1,198	0,000	0,000	1,058	0,000	4,043
5	12,121	9,721	0,000	0,000	0,156	3,503	25,501
6	0,000	10,817	4,144	0,318	1,954	0,000	17,233
7	2,867	6,254	5,535	1,184	1,434	0,000	17,274
8	0,971	1,613	4,069	4,772	0,000	0,000	11,425
9	0,043	1,262	1,046	0,463	0,153	0,000	2,967
10	0,220	0,265	1,609	0,219	0,000	0,000	2,313
11	0,000	1,797	0,220	0,302	0,000	0,000	2,319
12	0,000	0,109	0,105	0,035	0,000	0,000	0,259
Всього:	18,601	33,036	16,728	7,294	4,756	3,503	83,918

ня впливу зміни тиску на масову концентрацію компонентів групи нафтенів. З аналізу результатів дослідження можна зробити висновок, що в присутності перексиду водню, як і в попередньому випадку, найбільш суттєвих змін зазнали сполуки  $C_6$  та  $C_8$ . Їх концентрація змінилася з 6,2% до 0,9% та з 13,8% до 1,5%, відповідно. Максимальна зміна концентрації спостерігалася при тиску 19–20 МПа. При тиску, меншому за 9 МПа та більшому за 21 МПа, зміни концентрацій в групі нафтенів не спостерігалися.

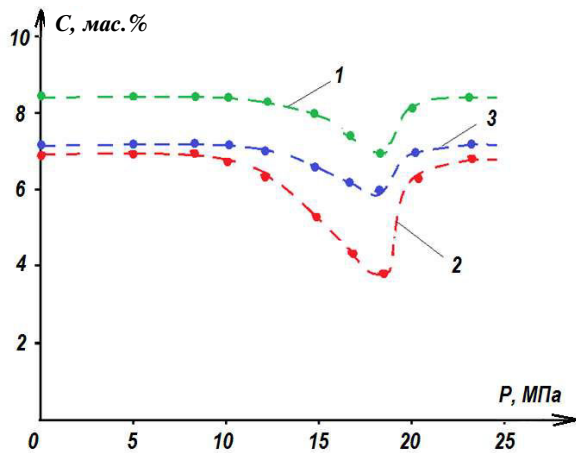


Рис. 11. Залежність вмісту парафінів 1 –  $C_5$ ; 2 –  $C_6$ ; 3 –  $C_7$  при кавітаційному переробленні з перексидом водню від тиску перед форсункою

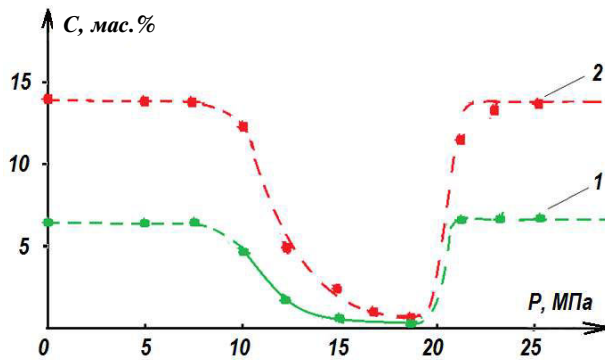


Рис. 12. Залежність вмісту нафтенів: 1 –  $C_6$ ; 2 –  $C_8$  при кавітаційному переробленні з перексидом водню від тиску перед форсункою

В групі олефінів найбільших змін зазнала група  $C_6$ . Їого концентрація знизилася з 4,8% до 1,8%. При цьому, на відміну від попередньої серії дослідів, відбулася зміна концентрацій в представниках груп  $C_7$  та  $C_8$ . Концентрація змінилася з 2,0% до 1,0% та з 1,4% до 0,5% відповід-

но. Як і в попередніх випадках, максимальні зміни відбулися при тиску 19–20 МПа (рис. 13).

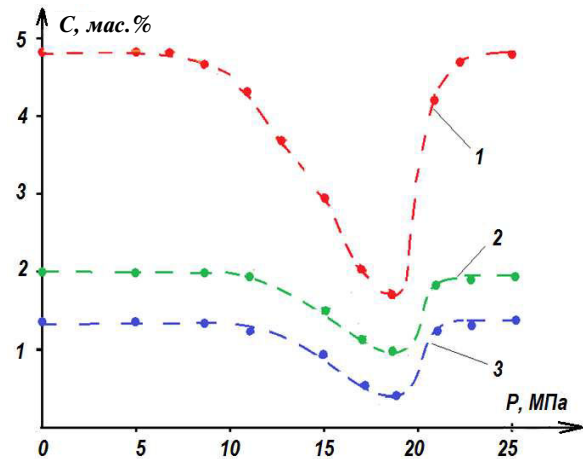


Рис. 13. Залежність вмісту олефінів: 1 –  $C_6$ ; 2 –  $C_7$ ; 3 –  $C_8$  при кавітаційному переробленні з перексидом водню від тиску перед форсункою

Отже, з наведеного аналізу можна зробити висновок, що парафіни (алкани), нафтени та олефіни, що розкладаються внаслідок кавітаційного впливу в присутності перексиду водню, перетворюються на ізопарафіни та ароматичні вуглеводні. На відміну від процесу, що відбувався без перексиду водню, в аналізованих пробах з'явився метанол. Це доказує правильність розробленого теоретичного обґрунтування процесу взаємодії алканів з гідроксильним радикалом.

Результати визначення октанового числа бензину, що було піддано кавітаційному впливу у присутності перексиду водню, наведено в табл. 4.

Таблиця 4

**Аналіз октанового числа бензину після кавітаційного перероблення з водним розчином перексиду водню 10%**

Група	Дослідницький метод	Моторний метод
Парафіни	13,491	11,092
Ізопарафіни	28,625	26,180
Ароматика	19,226	15,843
Нафтени	5,321	4,189
Олефіни	4,144	3,208
Оксигенати	4,098	3,868
Неідентифіковані	15,055	9,721
Всього:	89,961	74,101

Аналіз наведених даних дозволяє ствер-



джувати, що внаслідок кавітаційного оброблення низькооктанового бензину у присутності пероксиду водню в бензині утворюється метанол і толуол. Крім того, відбувається процес часткової ізомеризації алканів. Все це приводить до збільшення октанового числа бензину на 10–12 одиниць. Залежність октанового числа бензину після кавітаційного перероблення з водним розчином пероксиду водню наведена на рис. 14.

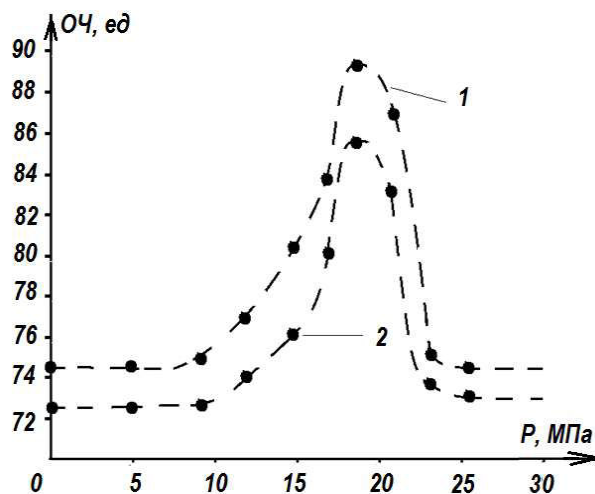


Рис. 14. Залежність октанового числа бензину після кавітаційного оброблення від тиску перед форсункою за показами приладу Shatoh SX 200: 1 – дослідницький метод; 2 – моторний метод

Утворення метанолу та толуолу, особливо з парафінів, призводить до зростання октанового числа бензину після перероблення. В умовах експерименту вдалося підвищити октанове число бензину за дослідницьким методом на 14,8 одиниць з (з 74,9 до 88,7) та за моторним на 12,7 одиниці (з 72,2 до 84,9). Максимальне октанове число досягається при тиску 19–20 МПа. Отже пряму конверсію вуглеводнів ряду  $C_5 - C_{10}$  (бензинів) в компоненти моторних палив, а саме в метанол та толуол можна розглядати як спосіб підвищення якості моторних палив.

Партія бензину, що була одержана при проведенні експериментів з кавітаційного оброблення бензину з пероксидом водню, була зібрана в пластикову ємність, об'ємом 1000 літрів. Для дослідження впливу переробленого в такий спосіб бензину на двигун внутрішнього згоряння було обрано автомобіль Chevrolet Aveo з мотором об'ємом 1,5 літра. Перед початком експерименту автомобіль пройшов технічне обслу-

говування. При цьому двигун автомобіля було розібрано та зафіксовано стан поршнів, клапанів стінок циліндрів тощо.

Після проведення технічного обслуговування автомобіль заправлявся виключно бензином, що був одержаний при кавітаційному переробленні з пероксидом водню. Після 10000 км пробігу автомобіль знову пройшов технічне обслуговування. Двигун автомобіля також було розібрано та зафіксовано стан його деталей. За висновком спеціалістів після 10000 км пробігу на деталях та робочих поверхнях двигуна не виявлено нагару, слідів корозії та зайвого зношування. Таким чином можна стверджувати, що бензин, оброблений кавітаційним способом з пероксидом водню, можна використовувати для двигунів внутрішнього згоряння, що випускаються серійно.

З наведених експериментальних даних можна дійти до висновку, що кавітаційне оброблення бензинів з пероксидом водню можна розглядати як спосіб підвищення якості моторних палив (бензину).

Відомо, що чим більше розгалужена структура вуглеводнів в бензинах і чим більше в них циклічних з'єднань, тим вище детонаційна стійкість бензинів, яку характеризують октановим числом. Традиційні способи підвищення детонаційної стійкості вимагають або громіздкого і високовартісного устаткування, або наявності присадок, що і визначає підвищену вартість високооктанових палив, в порівнянні з низькооктановими. Кавітаційної конверсії вуглеводнів в компоненти моторних палив може призводити до підвищення детонаційної стійкості. Слід відзначити, що кавітаційне оброблення бензину без пероксиду водню дозволяє збільшити октанове число за дослідницьким методом близько 5 одиниць.

На відміну від процесу кавітаційного оброблення бензину без пероксиду водню, в продуктах кавітаційного процесу з пероксидом водню утворюється ще й метанол. Це підтверджує правильність розробленої теорії прямої конверсії алканів в метанол. Досліджено параметри за межами яких метанол та толуол в продуктах кавітаційного перероблення не визначені. Причиною є відсутність умов для створення кавітації і, як наслідок, для створення відповідних радикалів. Технологічна установка кавітаційного перероблення вуглеводнів в метанол характеризується достатньо високою ефективністю, малою кількістю апаратів, малою енерго-, матеріало- та металоємністю, а параметри процесу

цілком досяжні в промислових умовах.

Також можна стверджувати, що бензин, який оброблено кавітаційним способом з пероксидом водню, можна використовувати для двигунів внутрішнього згоряння, що серійно випускаються.

#### **Висновки**

З результатів експериментальних досліджень зроблено наступні висновки:

1. Процес є одномірним. Вихідною координатою є октанове число, що залежить від концентрації метанолу, толуолу, ізоалканів. Регулюючим параметром є витрата реакційної суміші в кавітаційний реактор. Збурюючими параметрами є склад висхідного бензину, концентрація пероксиду водню, співвідношення бензин–водний розчин пероксиду водню, тиск.

2. Запропонована конструкція реактора та установки дозволяє переробляти газоподібні та рідкі алкани в високооктанові компоненти бензинів.

3. Максимальне октанове число досягається при пропусканні реакційної суміші через форсунку діаметром 1 мм, витратою 5–10 л/хв. Тиск перед форсункою складає 19 МПа, співвідношення потоків 10:1, концентрація пероксиду водню в водному розчині 10%.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Компаундування бензину А-92 з етиловим спиртом кавітаційним методом* / С.В. Бойченко, В.Г. Ланецький, Л.М. Черняк, М.М. Радомська, О.Г. Кондакова // *Наукоємні технології*. – 2016. – Т.32. – № 4. – С.420-424.
2. *Conversion of methane to C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> hydrocarbons* // *Focus on Catalysts*. – 2013. – Vol.2013. – No. 3. – P.7-8.
3. *Methyl chloride and C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> hydrocarbon emissions from dry leaf litter and their dependence on temperature* / Derendorp L., Holzinger R., Wishkerman A., Keppler F., Rockmann T. // *Atmospheric Environment*. – 2011. – Vol.45. – P.3112-3119.
4. *Бойченко С.В. Рациональне використання вуглеводневих палив*. – К.: НАУ, 2001. – 216 с.
5. *Бойченко С.В., Спіркін В.Г. Вступ до хімотології палив та олив*. – Одеса, 2009. – 236 с.
6. *A study on developing aviation biofuel for the tropics: production process – experimental and theoretical evaluation of their blends with fossil kerosene* / Hong T.D., Soerawidjaja T.H., Reksowardojo I.K., Fujita O., Duniani Z., Pham M.X. // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* – 2013 – Vol.74 – P.124-130.
7. *The new pathway for methanol synthesis: generation of methyl radicals from alkanes* / Zakharov I.I., Ijagbuji A.A., Tselishev A.B., Loriya M.G., Fedotov R.N. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2015. – Vol.3. – P.405-412.
8. *Лорія М.Г., Захаров І.І., Целищев О.Б. Пряме перетворення пропан-бутанового газу в метанол* // *Acta Universitatis Pontica Euxinus*. – 2011. – Т.3. – С.103-105.
9. *Целищев А.Б., Захаров І.І., Лорія М.Г. Аналіз способів активації метана в «м'яких» умовах* // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2012. – № 2. – С.39-44.
10. *Целищев А.Б., Лорія М.Г., Захаров І.І. Аналіз фізико-хімічних методів отримання гідроксильного радикала* // *Вестник ХПИ*. – 2011. – № 65. – С.111-124.
11. *Целищев О.Б. Отримання гідроксильного радикала в «м'яких» умовах* // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2011. – № 2. – С.35-38.
12. *Tselishev A., Loriya M., Ijagbuji A. Cavitation reactor installation for processing hydrocarbon* // *Teka Commission of Motorization and Power Industry in Agriculture*. – 2016. – Vol.16. – No. 2. – P.37-42.

Надійшла до редакції 06.10.2018

#### **RESEARCH ON THE INFLUENCE OF HYDROGEN PEROXIDE ON THE TRANSFORMATION OF CARBOHYDRATES IN A CAVITATION REACTOR**

*O.B. Tselishev<sup>a</sup>, M.H. Loriya<sup>a</sup>, S.V. Boichenko<sup>b</sup>, P.Y. Yeliseiev<sup>a</sup>, I.V. Matvieieva<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> *Volodymyr Dahl East-Ukrainian National University, Severodonetsk, Ukraine*

<sup>b</sup> *National Aviation University, Kyiv, Ukraine*

*The subject of research was the process of direct cavitation conversion of gasoline hydrocarbons into the components of motor fuels in the mixture with aqueous solution of hydrogen peroxide. The effect of process parameters on the degree of conversion of alkanes into methanol has been determined. The analysis of technological process of direct cavitation conversion of gasoline hydrocarbons into motor fuel components as a control object was performed. The output, regulating and perturbation parameters of the process have been established. The process of direct cavitation conversion of hydrocarbons into the components of motor fuels, for example into methanol and toluene, was investigated using aqueous solution of hydrogen peroxide. The developed technology allows increasing the octane number of gasoline. It was established that the processes of paraffin isomerization and toluene formation occur in the course of cavitation treatment of gasoline without hydrogen peroxide which allows increasing the octane number of gasoline by ~4 units. However, the octane number increases by ~10–12 units when the cavitation treatment of gasoline is carried out with the solution of hydrogen peroxide. The optimal parameters of the cavitation treatment of gasoline were determined which ensure an increase in the octane number. The parameters were determined, beyond which methanol and toluene are not discovered in the products of the cavitation treatment. The reason is the lack of the conditions for the cavitation and, consequently, for the formation of proper radicals. The process installation of the cavitation treatment of hydrocarbons into methanol is characterized by relatively high efficiency, a small number of devices, and low energy, material and metal consumption; the process parameters are completely accessible in industry.*

**Keywords:** motor fuel; cavitation reactor; hydrocarbons; methanol; octane number; information-logical schema; degree of conversion.

## REFERENCES

1. Bojchenko S.V., Laneckij V.G., Chernyak L.M., Radomska M.M., Kondakova O.G. Kompaunduvannya benzynu A-92 z etylovym spyrtom kavitatsiinym metodom [Blending of A-92 gasoline with ethyl alcohol by cavitation method]. *Naukoyemni Tekhnologiyi*, 2016, vol. 32, no. 4, pp. 420-424. (in Ukrainian).
2. Conversion of methane to C2–C5 hydrocarbons. *Focus on Catalysts*, 2013, vol. 2013, no. 3, pp. 7-8.
3. Derendorp L., Holzinger R., Wishkerman A., Keppler F., Rockmann T. Methyl chloride and C2–C5 hydrocarbon emissions from dry leaf litter and their dependence on temperature. *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, pp. 3112-3119.
4. Bojchenko S.V., *Ratsional'ne vykoristann'ya vuglevodnevykh palyv* [Rational use of hydrocarbon fuels]. NAU Publishers, Kyiv, 2001. 216 p. (in Ukrainian).
5. Bojchenko S.V., Spirkin V.G., *Vstup do khimotologiyi palyv ta olyv* [The introduction to chemotology of fuels and oils]. Odesa, 2009. 236 p. (in Ukrainian).
6. Hong T.D., Soerawidjaja T.H., Reksowardojo I.K., Fujita O., Duniani Z., Pham M.X. A study on developing aviation biofuel for the tropics: production process – experimental and theoretical evaluation of their blends with fossil kerosene. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013, vol. 74, pp. 124-130.
7. Zakharov I.I., Ijagbuji A.A., Tselishev A.B., Loriya M.G., Fedotov R.N. The new pathway for methanol synthesis: generation of methyl radicals from alkanes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, vol. 3, pp. 405-412.
8. Loriya M.G., Zaharov I.I., Celishev O.B. Pryame peretvorennya propan-butanovogo gazu v metanol [Direct transformation of propane-butane gas to methanol]. *Acta Universitatis Pontica Euxinus*, 2011, vol. 3, pp. 103-105. (in Ukrainian).
9. Celishev A.B., Zaharov I.I., Loriya M.G. Analiz sposobov aktivatsii metana v «m'yagkikh» usloviyah [Analysis of the methods of methane activation under «mild» conditions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2012, no. 2, pp. 39-44. (in Russian).
10. Celishev A.B., Loriya M.G., Zaharov I.I. Analiz fiziko-khimicheskikh metodov polucheniya gidroksil'nogo radikala [Analysis of the physicochemical methods of the production of hydroxyl radical]. *Vesnik KhPI*, 2011, no. 65, pp. 111-124. (in Russian).
11. Celishev O.B. Otrimannya gidroksyl'nogo radykala v «m'yakykh» umovakh [Production of hydroxyl radical under «mild» conditions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2011, no. 2, pp. 35-38. (in Ukrainian).
12. Tselishev A., Loriya M., Ijagbuji A. Cavitation reactor installation for processing hydrocarbon. *Teka Commission of Motorization and Power Industry in Agriculture*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 37-42.