

ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛКАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЕДИНИЧНОГО ИМПУЛЬСА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ.

II. ПОВЕДЕНИЕ СРЕДНЕЦЕПНЫХ АЛКАНОВ $C_{21}-C_{38}$

В.Н. Торховский¹, главный специалист, С.И. Воробьев², профессор,
Е.В. Егорова¹, доцент, С.В. Иванов^{1,*}, аспирант, С.Н. Антонюк¹, доцент,
С.Н. Городский³, старший научный сотрудник

¹кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,
Москва, 119991 Россия

³Центр инструментальных исследований МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: ivanovmitht@gmail.com

Рассмотрены превращения среднецепных алканов в дезинтеграторе ДА-1 под действием единичного импульса гидродинамической кавитации. Кавитация возникала при течении углеводородов под влиянием высокого давления через микрощель с регулируемым сечением. В качестве объектов исследования использовали 5%-ный раствор твердого парафина (алканы $C_{21}-C_{38}$) в *n*-додекане, а также два образца нефти. Первый – частично отбензиненная битуминозная нефть Хоседаюского месторождения Республики Коми с содержанием парафина 0.5% мас. Второй являлся смесью упомянутой нефти и парафина с суммарной концентрацией последнего в этом образце нефти 6.5% мас.

Ключевые слова: алканы $C_{21}-C_{38}$, высокое давление, кавитация, диспропорционирование, конденсация–деление, свободные радикалы.

Введение

Тяжелые нефти и их фракции (особенно высококипящие) даже при обычной комнатной температуре являются структурированными дисперсными системами. К таким системам, кроме нефтей с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), относятся нефти с большой концентрацией высокомолекулярных углеводородов парафинового ряда. Представители этого класса, начиная с C_{18} , при комнатной температуре являются твердыми соединениями (парафин). Вместе с САВ они составляют основу дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем (НДС). В технологических процессах, связанных с нагреванием сырья, твердые углеводороды парафинового ряда переходят в жидкое состояние и становятся частью дисперсионной среды НДС.

Общим свойством веществ является изменимость характеристик под действием внешних сил. Воздействие механических напряжений на органические (в том числе высокомолекулярные) вещества вызывает ряд превращений, включающих разрыхление (разупорядочение) структуры, разрыв валентных связей в молекулах, полиморфные переходы и конформационные превращения. Достижения механохимии используются в науке и технологиях различного назначения [1].

Для повышения эффективности химико-технологических процессов, связанных с переработкой жидких органических сред, в последние несколько десятилетий в научных исследованиях часто обращаются к технологиям, осно-

ванным на импульсном воздействии механических напряжений, акустических волн, приводящих к возникновению кавитации. Область применения кавитационных технологий достаточно широка [2].

Для кавитационного воздействия на жидкие среды, помимо прочих, используют гидродинамические кавитаторы импульсного действия различной конструкции. Для них характерно изменение скорости потока жидкости: в зоне повышенного давления на обрабатываемую среду действуют сжимающие напряжения, затем в зоне пониженного давления скорость резко возрастает, возникают растягивающие напряжения, приводящие к появлению кавитации и турбулизации потока.

Использование кавитации при переработке нефти и нефтепродуктов позволяет активировать (модифицировать) сырье. Такая активация рассматривается в качестве стадии, предшествующей процессам фракционирования или термического (термокаталитического) превращения. Активация сырья связана с образованием свободных радикалов. Реакции с их участием непосредственно в процессе и после активации, а также в последующей технологической стадии, требующей дополнительного подвода тепловой энергии, определяют количественный и качественный состав получаемых продуктов (полупродуктов).

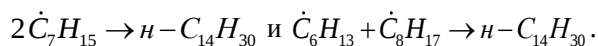
Углеводороды парафинового ряда оказывают существенное влияние на формирование структуры и свойств НДС и асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Индивидуальные соединения этого гомологического ряда

и их смеси служат сырьем в процессах окисления, термического и термокаталитического превращения и по этим причинам являются объектами исследований различной направленности [3–6]. Во многих исследованиях, посвященных активации нефтяного сырья для увеличения выхода ценных топливных и масляных фракций, в качестве важной стадии в цепи превращений отмечают разрушение структуры НДС, происходящее из-за вымывания парафина из дисперсной фазы компонентами дисперсионной среды. За счет выделяющейся при кавитации энергии происходит также разрыв С–С-связей в молекулах углеводородов парафинового ряда и образование свободных радикалов [7–11].

С позиции структурного подхода для *n*-алканов C_{18} – C_{40} , классифицируемых как среднецепные молекулы, характерна независимость поворотной изомерии концевых метильных групп и проявление при сравнительно малой энергии теплового движения ряда переходов, приводящих к существенным изменениям свойств конденсированных систем [12].

Значимость углеводородов парафинового ряда в череде превращений нефтей и нефтепродуктов под влиянием совокупности факторов, возникающих при кавитации, особенности ротационно-кристаллического состояния *n*-парафинов, а также различия в молекулярном строении и фазовых переходах четных и нечетных гомологов [13] определяют интерес к дальнейшим исследованиям реакций этих соединений при кавитационном воздействии.

В работе [14] представлены результаты, полученные при исследовании химических превращений в смеси короткоцепных алканов (C_{13} – C_{15}) нормального и разветвленного строения, которые протекают под влиянием единичного импульса кавитации в дезинтеграционном агрегате ДА-1. Установлено, что энергии единичного импульса гидродинамической кавитации недостаточно для массового разрыва связей между вторичными атомами углерода в цепях алканов (в первую очередь, *n*-тетрадекана, содержание которого в смеси более 97%) и диффузии радикалов (в случае их появления) из «клетки» с образованием более низкомолекулярных соединений. Взаимодействие *n*-тридекана (содержание в смеси 0.22%) и пентадекана (0.13%) с образованием дополнительного количества *n*-тетрадекана маловероятно, но возможно (и действительно произошло) только при одновременном возникновении достаточных концентраций обоих реагентов вблизи точек, в которых схлопывание кавитационных пузырьков сопровождалось выделением энергии, обеспечившей образование свободных радикалов C_6H_{13} , C_7H_{15} , C_8H_{17} и их кинетическую независимость, необходимую для осуществления реакций:



Произошла также внутримолекулярная изомеризация вторичных радикалов, образовавшихся из части монометилтридеканов (суммарное содержание в смеси ~2.2%) в объеме одной «клетки» за счет растягивающих механических напряжений, ослабивших связь между первичным и третичным атомами углерода в изоалканах.

Целью настоящей работы является изучение превращений под действием единичного импульса гидродинамической кавитации среднецепных алканов C_{21} – C_{38} в виде раствора в *n*-додекане и при искусственном введении их расплава в битуминозную нефть.

Экспериментальная часть

Единичные импульсы кавитационного воздействия создавали в дезинтеграционном агрегате высокого давления ДА-1. Принцип действия этого аппарата подробно описан в [10, 14]. В этом аппарате при помощи плунжерного насоса порции сырья (по 2.5 см³) при повышенном давлении с интервалом 0.34 с продавливались через микрощель с регулируемым сечением. Скорость течения жидкого продукта увеличивалась за счет снижения сечения потока в микрощели, статическое давление резко снижалось и достигало значения, ниже давления насыщенных паров жидкости при установившейся температуре. В совокупности с наличием в жидкости зародышей пузырьков это приводило к возникновению кавитации.

Требуемый перепад давления (давление сжатия) на уровне 30–35 МПа создавали, регулируя площадь сечения кольцевого зазора (микрощель), выполненного по схеме «острая кромка–конус», и контролировали с помощью манометра. Перед началом и в ходе экспериментов в охлаждающую рубашку рабочего узла ДА-1 подавали проточную воду. Температура проточной воды позволяла в ходе экспериментов иметь в рабочей зоне ДА-1 требуемую температуру.

Кавитационному воздействию в ДА-1 подвергали 5%-ный (по массе) раствор твердого парафина в *n*-додекане и частично отбензиненный образец Хоседаюской нефти (Республика Коми). Для приготовления 5%-ного раствора твердого парафина использовали свежеперегнаный *n*-додекан с содержанием основного вещества 98.3%, *n*-ундекана – 0.2%, монометилундеканов (суммарно) – 1.5%. Еще один объект для исследования был приготовлен специально – в упомянутый образец нефти, нагретый до 50°C, при перемешивании ввели расчетное количество расплавленного парафина для повышения его содержания с 0.5 до 6.5% (по массе).

До и после кавитационной обработки раствора парафина проводили хроматографический

анализ его состава. Образцы нефти с низким и высоким содержанием парафина до и после кавитационной обработки разгоняли методом постепенного испарения (без ректификации) из колбы Кляйзена при атмосферном давлении и под вакуумом (остаточное давление 1 мм рт. ст.), выделяя ряд дистиллатных фракций и остаток, кипящий выше 500°C. Фракции, выкипающие в диапазоне 200–360°C, также анализировали, используя метод ГЖХ.

Углеводородный состав парафина, а также фракций нефти и ее смеси с парафином до и после кавитационного воздействия определяли с помощью газового хроматографа 6890N фирмы «Agilent Technologies». Условия анализа описаны в [14]. Хроматограф укомплектован масс-селективным детектором и масс-спектрометрической базой данных NIST98 для проведения автоматической идентификации соединений.

При расчете углеводородного состава парафина до и после кавитационного воздействия соединения C_{11} и C_{12} (компоненты растворителя) не учитывали, т. е. принимали, что в ходе превращений эти соединения не расходуются и не образуются. Основываясь на данных углеводородного состава парафина, определяли его брутто-формулу и рассчитывали среднюю молекулярную массу.

Температуру плавления парафина, кинематическую вязкость, показатель преломления и плотность растворителя и раствора парафина определяли по стандартным методикам [15]. Плотность парафина (при 70°C) составляла 0.7765 г/см³, а температура плавления 63.8°C. При исследовании свойств раствора было установлено, что при температуре ниже 24°C он начинает мутнеть вследствие образования мелких кристаллов наиболее высокомолекулярных алканов, входящих в состав парафина. По этой причине плотность и показатель преломления раствора определяли при 25°C. Их значения составили соответственно 0.7469 г/см³ и 1.4224. Остальные характеристики парафина и его раствора в *n*-додекане представлены ниже (см. табл. 1 и 2) совместно с аналогичными показателями, зафиксированными после кавитационного воздействия.

Воздействие единичного импульса кавитации на 5%-ный раствор парафина осуществляли при начальных температурах сырья 25°C (в эксперименте 1) и 18°C (в эксперименте 2). Во втором случае частицы твердой фазы высокомолекулярных углеводородов парафина в ходе эксперимента постоянно поддерживали в равно-

мерно взвешенном состоянии в объеме раствора, находившегося в расходной емкости. Из последней сырье на такте всасывания плунжерного насоса попадало в ДА-1. Начальную температуру образцов нефти при подаче в дезинтегратор поддерживали на уровне 28–30°C.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены сравнительные данные, позволяющие судить об изменениях в составе и характеристиках твердого парафина и его раствора в *n*-додекане в результате воздействия единичного импульса кавитации в условиях проведенных экспериментов. Видно (см. табл. 1), что эффект от воздействия единичного импульса гидродинамической кавитации в обоих экспериментах заключается в снижении суммарной концентрации алканов C_{21} – C_{38} на 4.3 и 6.0% мас. соответственно. За счет этого в той же степени увеличилось содержание низкомолекулярных углеводородов. При начальной температуре раствора 25°C превращениям (уменьшилась концентрация на 3.7% мас.) подверглись алканы $C_{21}H_{44}$, $C_{29}H_{60}$ и, особенно, C_{31} – C_{35} . При этом в наибольшей степени (на 2.9% мас.) увеличилось содержание гомологов C_{13} – C_{20} (выкипают в диапазоне 235–343°C), а также *n*- $C_{30}H_{62}$ – на 0.7% мас.

Отметим, что понижение начальной температуры сырья до 18°C сопровождалось снижением, в первую очередь, содержания в парафине алканов *n*- $C_{25}H_{52}$, *n*- $C_{27}H_{56}$ и *n*- $C_{28}H_{58}$. С большей глубиной, чем в первом эксперименте, прореагировали *n*- $C_{29}H_{60}$ и *n*- $C_{31}H_{64}$. Состав продуктов реакции расширился количественно и качественно за счет углеводородов C_6 – C_{10} . Суммарная концентрация соединений C_6 – C_{20} составила 5.0% мас. Среди соединений, количество которых возросло, *n*- $C_{22}H_{46}$ (на 0.1% мас.), *n*- $C_{30}H_{62}$ (на 0.6% мас.) и *n*- $C_{36}H_{74}$ (на 0.3% мас.).

Анализ данных, приведенных в табл. 1, позволил отметить частичную изомеризацию некоторых разветвленных алканов с числом атомов углерода более 21 в гомологи линейного строения (см. примечание к табл. 1). Причины и механизмы этого процесса в условиях действия импульса кавитации в ДА-1 рассмотрены в работе [14] на примере смеси алканов $C_{14}H_{30}$. В то же время среди продуктов C_7H_{16} , образовавшихся в эксперименте 2, помимо *n*-гептана (0.1% мас.), содержатся 2- и 3-метилгексаны, а также 2,3-диметилпентан. Обращает на себя внимание появление в смеси углеводородов непредельных соединений, образовавшихся, вероятно, по реакции типа:



Таблица 1. Углеводородный состав парафина и его изменение за счет кавитации при течении раствора под влиянием давления 30–35 МПа, % мас.

Компоненты парафина	Исходный образец	После кавитационного воздействия		Изменение состава после кавитационного воздействия	
		Эксп. 1	Эксп. 2	Эксп. 1	Эксп. 2
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	0	0	0.1	0	+0.1
$\Sigma \text{C}_7\text{H}_{16} / \alpha\text{-C}_7\text{H}_{14}$	0 / 0	0 / 0	0.7 ¹⁾ / 0.1	0 / 0	+0.7 / +0.1
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0	0	0.1	0	+0.1
$n\text{-C}_9\text{H}_{20}$	0	0.1	0.2	+0.1	+0.2
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} / \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_{20}$	0 / 0	0.2 / 0	0.2 / 0.1	+0.2 / 0	+0.2 / +0.1
$n\text{-C}_{13}\text{H}_{28} / \alpha\text{-C}_{13}\text{H}_{26}$	0.3 / 0	0.8 / 0.1	0.8 / 0	+0.5 / +0.1	+0.5 / 0
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$	0.4	0.5	0.6	+0.1	+0.2
$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32} / \alpha\text{-C}_{15}\text{H}_{30}$	0.1 / 0	0.4 / 0.2	0.5 / 0	+0.3 / +0.2	+0.4 / 0
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34} / \alpha\text{-C}_{16}\text{H}_{32}$	0.3 / 0	0.8 / 0.1	0.9 / 0.4	+0.5 / +0.1	+0.6 / +0.4
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36} / \alpha\text{-C}_{17}\text{H}_{34}$	0.1 / 0	0.5 / 0	0.4 / 0.2	+0.4 / 0	+0.3 / +0.2
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$	0.1	0.3	0.4	+0.2	+0.3
$n\text{-C}_{19}\text{H}_{40} / \alpha\text{-C}_{19}\text{H}_{38}$	0.1 / 0	0.3 / 0	0.3 / 0.2	+0.2 / 0	+0.2 / +0.2
$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$	0.3	0.6	0.5	+0.3	+0.2
$n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$	2.0	1.7	1.8	-0.3	-0.2
$\Sigma \text{C}_{22}\text{H}_{46}$	3.5 ²⁾	3.4 ³⁾	3.6 ⁴⁾	-0.1	+0.1
$n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$	5.7	5.6	5.7	-0.1	0
$n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$	7.2	7.1	7.0	-0.1	-0.2
$n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$	9.6	9.6	8.8	0	-0.8
$\Sigma \text{C}_{26}\text{H}_{54}$	10.3 ⁵⁾	10.2	10.2	-0.1	-0.1
$n\text{-C}_{27}\text{H}_{56} / \alpha\text{-C}_{27}\text{H}_{54}$	11.6 / 0	11.8 / 0.2	10.7 / 0	+0.2 / +0.2	-0.9 / 0
$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$	11.1	11.0	10.3	-0.1	-0.8
$n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$	11.6	11.1	9.9	-0.5	-1.7
$n\text{-C}_{30}\text{H}_{62} / \alpha\text{-C}_{30}\text{H}_{60}$	8.4 / 0	8.7 / 0.4	8.8 / 0.2	+0.3 / +0.4	+0.4 / +0.2
$n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$	6.8	6.1	5.8	-0.7	-1.0
$\Sigma \text{C}_{32}\text{H}_{66}$	4.4 ⁶⁾	3.8 ⁷⁾	4.4	-0.6	0
$n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$	2.7	2.2	2.7	-0.5	0
$n\text{-C}_{34}\text{H}_{70}$	1.7	1.2	1.6	-0.5	-0.1
$n\text{-C}_{35}\text{H}_{72}$	1.1	0.5	1.0	-0.6	-0.1
$n\text{-C}_{36}\text{H}_{74} / \alpha\text{-C}_{36}\text{H}_{72}$	0.3 / 0	0.3 / 0	0.4 / 0.2	0 / 0	+0.1 / +0.2
$n\text{-C}_{37}\text{H}_{76}$	0.2	0.2	0.1	0	-0.1
$n\text{-C}_{38}\text{H}_{78}$	0.1	0	0.1	-0.1	0
Итого: алканы / олефины	100.0 / 0	99.1 / 1.0	98.6 / 1.4	-4.3 / +4.3	-6.0 / +6.0
				превращение алканов	

Примечание: «-» – реагенты; «+» – продукты реакций;

¹⁾ в т.ч. 0.6% – изостроения;²⁾ в т.ч. 0.7% – изостроения;³⁾ в т.ч. 0.2% – изостроения;⁴⁾ в т.ч. 0.1% – изостроения;⁵⁾ в т.ч. 1.1% – изостроения;⁶⁾ в т.ч. 0.7% – изостроения;⁷⁾ в т.ч. 0.3% – изостроения.

Таблица 2. Свойства парафина, его раствора и их изменение за счет кавитационного воздействия

Показатели	Начальный образец ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ – $\text{C}_{38}\text{H}_{78}$)	После кавитационного воздействия	
		Эксперимент 1 (C_9H_{20} – $\text{C}_{37}\text{H}_{76}$)	Эксперимент 2 (C_6H_{14} – $\text{C}_{38}\text{H}_{78}$)
Кинематическая вязкость раствора парафина (при 40°C), мм ² /с	1.669	1.615	1.581
Количество молей в 100 г парафина ($\times 10^3$)	265.3	273.0	281.4
Брутто-формула парафина	$\text{C}_{27.3}\text{H}_{56.6}$	$\text{C}_{26.8}\text{H}_{55.5}$	$\text{C}_{26.6}\text{H}_{55.1}$
Средняя молекулярная масса парафина (расчет)	384	377	374

Изменение свойств парафина и его раствора (см. табл. 2) позволяет оценить суммарный эффект, полученный от воздействия единичного импульса кавитации, как самую начальную (первичную) стадию превращения смеси алканов C_{21} – C_{38} .

Для сравнительной оценки достигнутой глубины превращения приведем данные по термическому крекингу технического парафина с температурой плавления 57–58°C, исследованному А.Н. Саханеном и М.Д. Тиличевым [16]. Парафин, состоящий, главным образом, из алканов C_{24} – C_{26} , крекировали при температуре 425–450°C при давлении 1–2.5 МПа в течение 60–180 мин. Завершением первой стадии крекинга авторы считали получение 13% мас. бензина (до 210°C), 12% мас. керосина (204–310°C) и 3.9% мас. газа. Суммарно в жидких продуктах углеводороды парафинового ряда и олефины содержались почти в равных количествах. При этом углерод и водород в качестве продуктов крекинга отсутствовали, а образование последнего (в незначительных количествах) относили к вторичным реакциям.

Существенно меньшая глубина крекинга и достаточно высокая селективность в отношении образовавшихся алканов под действием единичного импульса кавитации в сравнении с термическим процессом объясняет отсутствие какого-либо заметного количества (не более 0.1%) газообразных компонентов в продуктах реакции. Это связано с локализацией энергии, выделившейся в микроскопических объемах вблизи точек схлопывания кавитационных пузырьков, и быстрым охлаждением продуктов реакции в окружающей жидкой среде, имеющей значительно более низкую температуру.

При выяснении причин, по которым в зависимости от начальной температуры раствора парафина в *n*-додекане при кавитационном воздействии трансформированию в наибольшей степени были подвержены разные углеводороды, надо принять во внимание следующее. Известно, что *n*-алканы, наряду с другими соединениями (и их смесями), входящими в состав нефти, склонны к ассоциации [17]. Число молекул *n*-алканов в ассоциатах – сложных структурных единицах (ССЕ) тем больше, чем ниже температура и выше (при одинаковой температуре) молекулярная масса. Наличие ассоциатов можно рассматривать как предпосылку для формирования ближнего порядка при образовании кристаллической структуры. На растворы парафина распространяются общие принципы поведения растворов – растворимость веществ ухудшается с увеличением их молекулярной массы и понижением температуры. Пересыщенные растворы не являются термодинамически устойчивыми.

Образование новой (твердой) фазы без изменения химического состава фаз при пони-

жении температуры классифицируют как фазовое превращение I рода. Не углубляясь в основополагающие аспекты фазовых переходов, воспользуемся применительно к обсуждаемому вопросу практическими соображениями, изложенными в работе [18]. Отмечено, что начало фазового перехода знаменуется образованием микрогетерогенной фазы коллоидных размеров, характеризуемой метастабильным состоянием – промежуточным между двумя термодинамически устойчивыми состояниями.

Можно считать, что при начальной температуре раствора 25°C в наибольшей степени термодинамически неустойчивы углеводороды C_{31} – C_{35} . По этой причине именно они под воздействием импульса кавитации в этих условиях претерпевают наибольшие изменения.

При начальной температуре раствора 18°C углеводороды C_{31} – C_{35} находятся в твердом (стабильном) состоянии. В метастабильном состоянии в этих условиях находятся углеводороды C_{23} – C_{29} . Превращением последних под действием кавитации в основном и определяется конечный углеводородный состав парафина.

В табл. 3 и 4 представлены результаты экспериментов, показывающие количество молей углеводородов в составе парафина, вступивших в реакцию (см. табл. 3А и 4А) и образовавшихся в результате кавитационного воздействия (см. табл. 3Б и 4Б). В упомянутых таблицах приведены также расчетные данные по содержанию углерода и водорода в реагентах и продуктах реакции, позволяющие оценить сходимость балансов по элементам. В обоих экспериментах небаланс по углероду составляет $\pm(1.2\text{--}2.3\%$ отн.), а по водороду $\pm(0.04\text{--}0.09\%$ отн.) от среднего значения сумм по каждому из этих элементов, что, с учетом принятых допущений в отношении инертности углеводородов растворителя и округления в расчетах числа молей, можно признать вполне удовлетворительным.

Из данных табл. 3А и 4А можно заключить, что нечетные гомологи углеводородов в составе парафина в большей степени подвержены превращениям (соответственно 63 и 79% отн.), чем гомологи с четным числом атомов углерода. В свою очередь, результаты, приведенные в табл. 3Б и 4Б, позволяют считать, что, в среднем, четные гомологи трансформируются преимущественно с образованием молекул с четным же числом атомов углерода. В составе реагентов количество четных гомологов составляет 37 и 21% отн., а в продуктах реакции оно увеличилось соответственно до 45 и 44% отн. Установить, является ли это положение типичным и независимым от природы растворителя, т. е. определяется сугубо спецификой строения и поведения четных и нечетных гомологов *n*-алканов, в соответствии с изложенным в работе [13], можно, проводя соответствующие исследования.

Таблица 3. Количество компонентов парафина, прореагировавших и образовавшихся при кавитационном воздействии (Эксперимент 1: 30–35 МПа, 25°C)

№ п/п	Компоненты парафина	Количество, моль ×10 ³	Масса элементов, г		
			Углерод	Водород	Сумма
А. Реагенты					
1	C ₃₁ H ₆₄	1.6	0.5952	0.1024	0.6976
2	C ₃₂ H ₆₆	1.4	0.5376	0.0924	0.6300
3	C ₂₉ H ₆₀ ; C ₃₅ H ₇₂	1.2×2	0.9216	0.1584	1.0800
4	C ₂₁ H ₄₄ ; C ₃₃ H ₆₈ ; C ₃₄ H ₇₀	1.1×3	1.1616	0.2002	1.3618
5	C ₂₂ H ₄₆ ; C ₂₃ H ₄₈ ; C ₂₄ H ₅₀ ; C ₂₈ H ₅₈	0.3×4	0.3492	0.0606	0.4098
6	C ₂₆ H ₅₄ ; C ₃₈ H ₇₈	0.2×2	0.1536	0.0264	0.1800
Суммарно, в т.ч.:		10.3	3.7198	0.6404	4.3592
- четных гомологов		3.8	1.4064	0.2420	1.6484
- нечетных гомологов		6.5	2.3124	0.3984	2.7108
Б. Продукты реакции					
1	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈	2.0	0.3120	0.0560	0.3680
2	<i>α</i> -C ₁₃ H ₂₆	1.3	0.2028	0.0338	0.2366
3	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	2.2	0.4224	0.0748	0.4972
4	<i>α</i> -C ₁₆ H ₃₂	0.5	0.0960	0.0160	0.1120
5	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	1.4	0.2520	0.0448	0.2968
6	<i>α</i> -C ₁₅ H ₃₀	0.9	0.1620	0.0270	0.1890
7	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆	1.7	0.3468	0.0612	0.4080
8	<i>n</i> -C ₃₀ H ₆₂	0.7	0.2520	0.0434	0.2954
9	<i>α</i> -C ₃₀ H ₆₀	1.0	0.3600	0.0600	0.4200
10	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	1.4	0.1680	0.0308	0.1988
11	<i>n</i> -C ₂₇ H ₅₆	0.6	0.1944	0.0336	0.2280
12	<i>α</i> -C ₂₇ H ₅₄	0.5	0.1620	0.0270	0.1890
13	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	1.0	0.2400	0.0420	0.2820
14	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀ ; <i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈	0.8×2	0.2592	0.0464	0.3056
15	<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	0.7	0.1596	0.0280	0.1876
16	<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	0.5	0.0840	0.0150	0.0990
Суммарно, в т.ч.:		18.0	3.6732	0.6398	4.3130
- четных гомологов		8.1	1.7952	0.3124	2.1076
- нечетных гомологов		9.9	1.8780	0.3274	2.2054

Примечание: содержание $n-C_{25}H_{52}$, $n-C_{36}H_{74}$ и $n-C_{37}H_{76}$ не изменилось.

В настоящей работе этот вопрос не рассматривается. Ограничимся констатацией – при использовании в качестве растворителя n -алкана с четным числом атомов углерода нечетные гомологи в составе парафина подвержены трансформации при кавитационном воздействии в большей степени, чем четные.

Обобщенные свойства реагентов и продуктов реакции обоих экспериментов приведены в табл. 5. Они показывают, что средняя молекулярная масса реагентов после кавитационного воздействия снизилась, а количество молей образовавшихся продуктов увеличилось в 1.75 раза (в эксперименте 1) и в 2 раза (в эксперименте 2).

Преобладание в образовавшихся продуктах алканов с числом атомов углерода ниже 21 (см.

табл. 5), а также наличие среди реагентов одинаковых или близких количеств углеводов с разной молекулярной массой (см. табл. 3А и 4А) свидетельствует, по нашему мнению, о том, что речь может идти о бимолекулярных процессах диспропорционирования, протекающих по механизму «конденсация–деление», аналогичных рассмотренным в [19]. В этой работе со ссылкой на ранее проведенные исследования зарубежных авторов в качестве примера реализации диспропорционирования парафиновых углеводов упомянутый механизм рассмотрен как один из возможных вариантов. Приводится схема, описывающая получение из n -алканов ряда соединений различной молекулярной массы:

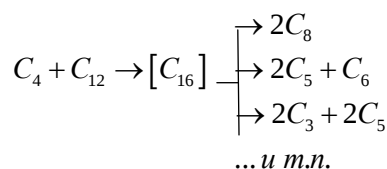


Таблица 4. Количество компонентов парафина, прореагировавших и образовавшихся при кавитационном воздействии (Эксперимент 2: 35 МПа, 18°C)

№ п/п	Компоненты парафина	Количество, моль ×10 ³	Масса элементов, г		
			Углерод	Водород	Сумма
А. Реагенты					
1	C ₂₉ H ₆₀	4.2	1.4616	0.2520	1.7136
2	C ₂₇ H ₅₆	2.4	0.7776	0.1344	0.9120
3	C ₂₅ H ₅₂ ; C ₃₁ H ₆₄	2.3×2	1.5456	0.2668	1.8124
4	C ₂₈ H ₅₈	2.1	0.7056	0.1218	0.8274
5	C ₂₁ H ₄₄	0.7	0.1764	0.0308	0.2072
6	C ₂₄ H ₅₀	0.6	0.1728	0.0300	0.2028
7	C ₃₄ H ₇₀	0.3	0.1224	0.0210	0.1434
8	C ₂₆ H ₅₄ ; C ₃₅ H ₇₂ ; C ₃₇ H ₇₆	0.2×3	0.2352	0.0404	0.2756
Суммарно, в т.ч.:		15.5	5.1972	0.8972	6.0944
- четных гомологов		3.2	1.0632	0.1836	1.2468
- нечетных гомологов		12.3	4.1340	0.7136	4.8476
Б. Продукты реакции					
1	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1.2	0.0864	0.0168	0.1032
2	Σ C ₇ H ₁₆	7.0	0.5880	0.1120	0.7000
3	α-C ₇ H ₁₄	1.0	0.0840	0.0140	0.0980
4	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	0.9	0.0864	0.0162	0.1026
5	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	1.6	0.1728	0.0320	0.2048
6	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	1.4	0.1680	0.0308	0.1988
7	α-C ₁₀ H ₂₀	0.7	0.0840	0.0140	0.0980
8	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈	2.7	0.4212	0.0756	0.4968
9	<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	1.0	0.1680	0.0300	0.1980
10	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	1.8	0.3240	0.0576	0.3816
11	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	2.6	0.4992	0.0884	0.5876
12	α-C ₁₆ H ₃₂	1.8	0.3456	0.0576	0.4032
13	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆	1.3	0.2652	0.0468	0.3120
14	α-C ₁₇ H ₃₄	0.8	0.1632	0.0272	0.1904
15	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈	1.2	0.2592	0.0456	0.3048
16	<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	0.8	0.1824	0.0320	0.2144
17	α-C ₁₉ H ₃₈	0.7	0.1596	0.0266	0.1862
18	<i>n</i> -C ₂₀ H ₄₂	0.7	0.1680	0.0294	0.1974
19	Σ C ₂₂ H ₄₆	0.5	0.1320	0.0230	0.1550
20	<i>n</i> -C ₃₀ H ₆₂	0.9	0.3240	0.0558	0.3798
21	α-C ₃₀ H ₆₀	0.5	0.1800	0.0300	0.2100
22	<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	0.1	0.0432	0.0074	0.0506
23	α-C ₃₆ H ₇₂	0.4	0.1728	0.0288	0.2016
Суммарно, в т.ч.:		31.6	5.0772	0.8976	5.9748
- четных гомологов		13.9	2.7168	0.4738	3.1906
- нечетных гомологов		17.7	2.3604	0.4238	2.7842

Примечание: количество $n-C_{23}H_{48}$, $n-C_{32}H_{66}$, $n-C_{33}H_{68}$ и $n-C_{38}H_{78}$ не изменилось.

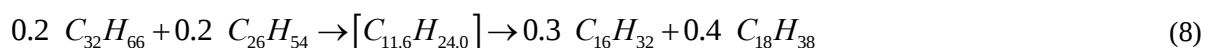
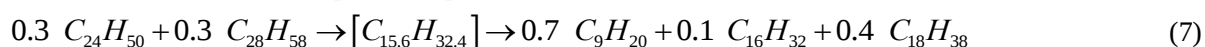
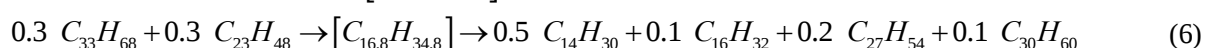
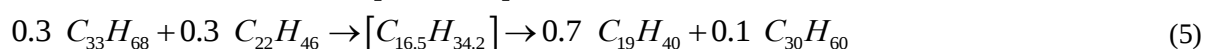
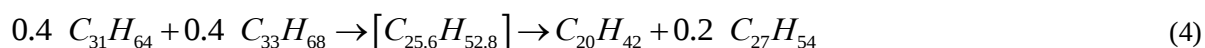
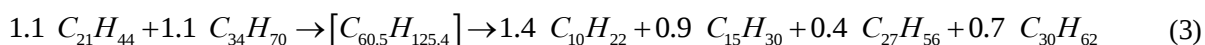
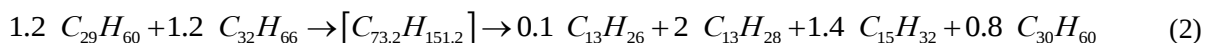
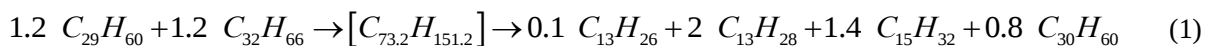
Очевидно, что при увеличении числа молей получаемых продуктов по сравнению с числом молей реагентов растет дефицит водорода (если нет дополнительных его источников помимо водорода сырья) и в реакционной среде появляются неопредельные соединения, что мы и наблюдаем.

Поскольку, как упомянуто выше, молекулярно-массовое распределение конечных продуктов реакции не отвечает эквивалентному содержанию соединений, которые легче или

тяжелее реагентов (см. табл. 5), можно считать, что продукты образуются путем многократных промежуточных превращений [20].

Связь между реагентами и продуктами реакции можно представить в виде совокупности брутто-уравнений, подчиняющихся закону сохранения массы для каждого из двух экспериментов.

В качестве одного из возможных вариантов представления результатов эксперимента 1 может быть приведена следующая совокупность брутто-уравнений:



Эти восемь уравнений описывают взаимосвязь между 97% реагентов и продуктов реакции в эксперименте 1. Аналогичным образом могут

быть представлены результаты эксперимента 2. Уравнения привычного вида можно получить, приведя числа молей реагентов к единице.

Таблица 5. Обобщенные свойства реагентов и продуктов реакции, полученных за счет кавитационного воздействия на 5%-ный раствор парафина в *n*-додекане

Показатели	Эксперимент 1	Эксперимент 2
Количество, (моль×10 ³):		
- реагентов	10.3	15.5
- продуктов реакции	18.0	31.6
Брутто-формула:		
- реагентов	C _{30.1} H _{62.2}	C _{27.9} H _{57.9}
- продуктов реакции	C _{17.0} H _{35.6}	C _{13.4} H _{28.4}
Средняя молекулярная масса (расчет):		
- реагентов	423	393
- продуктов реакции	240	189
Молекулярно-массовое распределение продуктов реакции / средняя молекулярная масса		
C ₆ ÷ C ₈ (t _{кип} 68–125°C)	–	10.1·C _{7.0} H _{15.7} / 99.7
C ₉ ÷ C ₁₀ (t _{кип} 151–174°C)	2.2·C _{9.6} H _{21.2} / 136.4	3.7·C _{9.6} H _{20.8} / 136.0
C ₁₃ ÷ C ₂₀ (t _{кип} 235–343°C)	13.0·C _{15.7} H _{33.1} / 221.5	15.4·C _{16.0} H _{33.6} / 225.6
> C ₂₀ (t _{кип} > 343°C)	2.8·C _{28.8} H _{58.6} / 404.2	2.4·C _{29.6} H _{60.4} / 415.6

Дальнейшие исследования проводили, используя в качестве сырья два образца нефти. Первый – частично отбензиненная нефть Хоседаюского месторождения Республики Коми, отобранная из скважины на глубине 1624–1642 м. Образец имел следующие показатели: плотность (при 20°C) – 937 кг/м³, вязкость (при 20°C) – 208 мм²/с, содержание (% мас.): парафина – 0.5; смол силикагелевых – 14.2; асфальтенов – 7.2; серы – 3.5. Второй образец являлся смесью упомянутой выше нефти и исследованного ранее парафина, взятых в соотношении 100 : 6.45 (по массе). Оба образца в связи с высокой вязкостью подавались в ДА-1 при температуре 28–30°C, то есть при несколько более высокой, чем раствор парафина в эксперименте 1. В табл. 6 приведены результаты воздействия единичного импульса кавитации (давление сжатия 30–35 МПа) на оба образца нефти.

Кавитационное воздействие на образец, содержащий 0.5% парафина, привело (см. табл. 6) к повышению температуры начала кипения при последующей разгонке. В нефти снизилась доля соединений, выкипающих в диапазоне НК – 360°C.

Хотя несколько снизился выход фракции 430 – 500°C, однако в целом выход вакуумного газойля (выкипает в пределах 360 – 500°C), являющегося сырьем для процесса каталитического крекинга, увеличился на 15% отн. Увеличился и выход гудрона (> 500°C). Отметим, что тенденция, связанная с увеличением выхода гудрона в условиях кавитационного воздействия, является, вероятно, особенностью битуминозных нефтей (их плотность по ГОСТ Р 51858-2002 более 895.0 кг/м³) с высоким содержанием смол и асфальтенов, к которым относится и Хоседаюская нефть. В ранее проведенных исследованиях повышение давления сжатия свыше 30 МПа привело к дальнейшему увеличению этого показателя; при давлении сжатия 50 МПа он превысил 49% мас. [11].

Совокупность отмеченных изменений во фракционном составе этой нефти позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемые последствия кавитационного воздействия в ДА-1 в данном случае связаны с конденсационными превращениями, снижающими влияние на конечный результат деструктивных превращений.

Таблица 6. Изменение фракционного состава образцов нефти с содержанием парафина 0.5 и 6.5% за счет кавитационного воздействия

Показатели	Нефть с содержанием парафина 0.5%		Нефть с содержанием парафина 6.5%	
	Исходный образец	После воздействия кавитации	Исходный образец	После воздействия кавитации
Начало кипения (НК), °C	119	122	119	114
Выход фракций, % мас.:				
НК – 200°C	7.1	6.3	6.6	6.0
200 – 300°C	16.7	15.2	12.5	14.1
300 – 360°C	8.7	6.9	7.4	9.2
360 – 430°C	7.6	11.4	9.1	7.0
430 – 500°C	12.6	11.8	16.3	16.7
> 500°C	46.4	47.7	47.6	46.4
Потери	0.9	0.7	0.5	0.6
Всего, в т.ч.:	100.0	100.0	100.0	100.0
Σ (НК – 360°C)	32.5	28.4	26.5	29.3
Σ (360 – 500°C)	20.2	23.2	25.4	23.7
Σ (НК – 500°C)	52.7	51.6	51.9	53.0
Σ (200 – 360°C)	25.4	22.1	19.9	23.3

Введение дополнительного количества парафина естественным образом изменило фракционный состав нефти в сторону увеличения доли дистиллатных фракций, выкипающих выше 360°C, и гудрона. При разгонке этого образца после кавитационного воздействия соотношение между фракциями (кроме фракции НК – 200°C) изменилось антибатно по сравнению с фракционным составом, полученным после обработки нефти с низким содержанием парафина (см. табл. 6). Снизились температура начала кипения, содержание вакуумного погона 360 – 430°C и тяжелого остатка – гудрона, то есть тех фракций, где содержатся среднецепные алканы C_{21+} , добавленные в нефть. Одновременно заметно

(на 17% отн.) повысилась концентрация керосино-газойлевой фракции 200 – 360°C, в которой в соответствии с результатами эксперимента 1 (см. табл. 5) увеличилось содержание алканов $C_{13}-C_{20}$ – продуктов превращения более высокомолекулярных гомологов (см. табл. 7). Можно заключить, что в результате кавитационного воздействия на нефть с повышенным содержанием парафина вклад реакций крекинга в ряду превращений стал более значимым. В свою очередь, это непосредственно указывает на среднецепные алканы как на основной источник образования первичных радикалов за счет разрыва C–C-связей в их молекулах.

Таблица 7. Изменение углеводородного состава (% мас.) фракции 200 – 360°C за счет кавитационного воздействия на образцы нефти с содержанием парафина 0.5 и 6.5%

Компоненты фракции	Нефть с содержанием парафина 0.5%		Нефть с содержанием парафина 6.5%	
	Исходный образец	После воздействия кавитации	Исходный образец	После воздействия кавитации
n-Алканы	29.1	29.2	29.5	33.3
Изоалканы	21.7	20.4	22.2	18.2
Циклоалканы	4.1	4.3	4.1	4.1
Арены	13.2	17.2	12.9	14.7
Непредельные соединения	1.6	2.4	1.6	0.8
Соединения смешанного строения и гетероатомные соединения	30.3	26.5	29.7	28.9
Итого:	100.0	100.0	100.0	100.0

Заключение

За счет энергии единичного импульса гидродинамической кавитации, выделившейся в дезинтеграторе ДА-1, часть алканов $C_{21}-C_{38}$ подверглась превращениям с образованием преимущественно низкомолекулярных соединений C_7-C_{20} .

Реакционная способность алканов в условиях экспериментов связана со степенью их метастабильности в растворе, зависящей от начальной температуры последнего. При температуре раствора 25°C в наибольшей степени прореагировали углеводороды $C_{31}-C_{35}$, из кото-

рых образовалось 67% отн. низкомолекулярных соединений. Понижение температуры раствора до 18°C привело к повышению реакционной способности соединений $C_{24}-C_{29}$, на долю которых пришлось 75% отн. продуктов реакции.

Деструктивные превращения углеводородов ряда C_nH_{2n+2} , происходящие в ДА-1 с увеличением числа молей продуктов реакции при отсутствии внешних источников водорода, объективно сопровождаются появлением непредельных соединений.

Таким образом, первичная переработка нефти с повышенным содержанием среднецепных алканов при сочетании кавитационного воз-

действия с перегонкой дает возможность повысить выход атмосферных дистиллатных фракций, на базе которых вырабатывают моторные топлива. В высокосмолистой битуминозной нефти с низким содержанием среднецепных алканов в аналогичных условиях повышается содержание вакуумных дистиллатов – сырья для вторичных деструктивных технологий, повышающих глубину переработки нефти.

Данные результаты были получены в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 2014/114, код проекта 564.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дубинская А.М. Превращения органических веществ под действием механических напряжений // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 708–724.
2. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов // Вестник ТГТУ. 2008. Т. 14. № 4. С. 861–868.
3. Хадисова Ж.Т., Александрова Э.А., Наумова Г.М. Групповой состав и свойства фракций нефтяного парафина // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 1. С. 47–48.
4. Ганеева Ю.М., Фосс Т.Р., Юсупова Т.Н., Романов А.Г. Распределение высокомолекулярных *n*-алканов в парафинистых нефтяных и асфальтосмолопарафинистых отложениях // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 19–24.
5. Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И. Превращение высших *n*-алканов в условиях глубокого каталитического крекинга // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 372–377.
6. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т. [и др.] Каталитический синтез высших α -олефинов крекингом парафина // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 378–382.
7. Промтов М.А., Авсеев А.С. Импульсные технологии переработки нефти и нефтепродуктов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 6. С. 22–24.
8. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Возможность крекинга углеводородов под действием кавитации // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 6. С. 43–44.
9. Промтов М.А. Кавитационная технология улучшения качества углеводородных топлив // Хим. и нефтегаз. машиностроение. 2008. № 2. С. 6–8.
10. Воробьев С.И., Торховский В.Н., Тугорский И.А., Казмалы И.К. Механодеструкция углеводородов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 79–86.
11. Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Кравченко В.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н. Влияние механоактивации на состав нефти и характеристики ее фракции, выкипающей выше 500°C // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 40–43.
12. Патрикеев Г.А. Структурный подход при изучении физических свойств жидких *n*-алканов и полиметилена // Доклады АН СССР. 1975. Т. 221. № 1. С. 134–137.
13. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. Методы исследования, результаты, поведение в природе. СПб.: «Журнал «Нева», 2002. 352 с.
14. Торховский В.Н., Воробьев С.И., Егорова Е.В., Иванов С.В., Городский С.Н. Превращение алканов под действием единичного импульса гидродинамической кавитации. I. Поведение алканов $C_{13}-C_{15}$ // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 27–32.
15. Современные методы исследования нефтей: справ.-метод. пособие / под ред. А.И. Богомоллова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
16. Саханен А.Н. Переработка нефти. М.-Л.: Гостоптехиздат, 1947. 428 с.
17. Белоусов А.И., Бушуева Е.М. Оценка межмолекулярных взаимодействий в углеводородах нефти // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 1. С. 26–29.
18. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.
19. Цыбулевский А.М., Пак П.М., Бережная В.И. Диспропорционирование парафиновых углеводородов // Химия и технология топлив и масел. 1980. № 12. С. 10–13.
20. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. Каталитические превращения парафиновых углеводородов в изопарафины и олефины // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 3. С. 451–474.

TRANSFORMATION OF ALKANES UNDER TREATMENT OF SINGLE IMPULSE OF HYDRODYNAMIC CAVITATION.

II. BEHAVIOUR OF MEDIUM-CHAIN ALKANES $C_{21}-C_{38}$

V.N. Torhovskiy¹, S.I. Vorobyev², E.V. Egorova¹, S.V. Ivanov^{1,@},
S.N. Antonyuk¹, S.N. Gorodsky³

¹A.N. Bashkirov Department of Petrochemical Synthesis and Artificial Liquid Fuels Technology of M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

²I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, 119991 Russia

³Center of Instrumental Research of M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

@ Corresponding author e-mail: ivanovmitht@gmail.com

Transformation of medium-chain alkanes in the disintegrator DA-1 under treatment of single impulse of hydrodynamic cavitation has been studied. Cavitation appears when hydrocarbons pass through the micro-gap with controlled cross-section under high pressure. 5% solution of solid paraffin (alkanes $C_{21}-C_{38}$) in n-dodecane and two oil samples were used as objects of research. The first sample is partially stripped bituminous oil from Khosedauskoe field of Republic of Komi with paraffin content 0.5%wt. The second sample is mixture of above mentioned oil and paraffin with total concentration of the latter in this oil sample 6.5 %wt.

Keywords: alkanes $C_{21}-C_{38}$, high pressure, cavitation, disproportioning, condensation-splitting, free radicals.