

ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛКАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЕДИНИЧНОГО ИМПУЛЬСА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ.

I. ПОВЕДЕНИЕ АЛКАНОВ C₁₃–C₁₅

В.Н. Торховский, старший научный сотрудник,

***С.И. Воробьев**, профессор, **Е.В. Егорова**, доцент, **С.В. Иванов**, аспирант,

****С.Н. Городский**, старший научный сотрудник

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

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

***Центр инструментальных методов исследований МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: ivanovmihth@gmail.com*

Рассмотрено поведение *n*-тетрадекана и примесных соединений – монометилтридеканов, *n*-тридекана и *n*-пентадекана в условиях действия единичного импульса гидродинамической кавитации. Кавитационный режим в дезинтеграторе ДА-1 наступал при течении углеводородов под влиянием давления 20–60 МПа через микрощель с регулируемым сечением.

Ключевые слова: алканы C₁₃–C₁₅, кавитация, механические напряжения, изомеризация, крекинг, свободные радикалы, рекомбинация, статистика, вероятность.

Введение

Стремление к более полному использованию углеводородного потенциала нефти в технологиях получения товарных продуктов определяет актуальность исследований, связанных с применением различных методов активации (модификации) сырья. Механоактивация углеводородов, входящих в состав нефтяного сырья, как показывают исследования, дает возможность при последующем термическом (термокаталитическом) воздействии на активированное сырье увеличить выход целевых продуктов.

К настоящему времени существует большое количество патентов и публикаций (в том числе обзорного характера), содержащих результаты теоретических и экспериментальных исследований, посвященных воздействию механических напряжений на жидкие среды и, в частности, на компоненты нефти [1–7].

При воздействии механических напряжений различной природы в потоке жидкой субстанции в определенных условиях возникает явление кавитации [8–15]. В момент схлопывания кавитационных пузырьков сверхкритического радиуса кинетическая энергия жидкости резко возрастает и переходит в другие виды энергии. При этом в окрестностях точек схлопывания возникают высокие давление и температура. Значения этих параметров по оценочным расчетам могут достигать 100–400 МПа и 10⁴ К. Выделяющейся энергии достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации реакционной среды [8–10].

В случае использования в качестве жидкой среды нефтяного сырья за счет этой энергии происходит разрушение слабых межмолекулярных связей (разупорядочение структуры

нефтяных дисперсных систем) и разрыв прочных межатомных связей внутри молекул соединений с образованием свободных радикалов. Реакции с участием этих радикалов определяют состав и строение конечных продуктов.

В наиболее явном виде эффект от действия механических напряжений проявляется в изменении молекулярно-массового распределения *n*-алканов, входящих в состав нефтяного сырья. Так, в [5] приведены результаты механохимических превращений в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 углеводородов мазута, выработанного из нефти Талаканского месторождения. При разгонке обработанного образца обнаружено увеличение выхода фракций, выкипающих до 350°C (продукты крекинга). При этом, по данным анализа, содержание *n*-алканов в составе мазута изменилось следующим образом: C₁₁–C₁₆ – возросло, C₁₇–C₂₇ – снизилось, а C₂₈–C₃₆ – практически не изменилось.

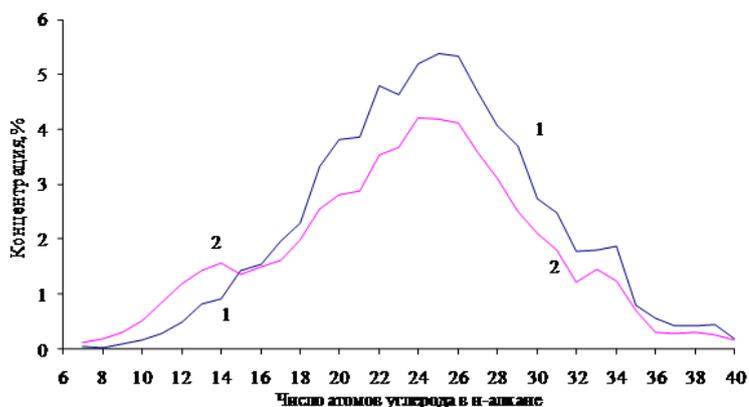
Нефть месторождения Тамсагбулаг (Монголия) характеризуется высоким содержанием *n*-алканов (31.2% мас.), в том числе твердых (16.9% мас.). Отбензиненный (до 200°C) образец этой нефти подвергали механоактивации в присутствии частиц кварца на установке АГО-2 в течение 10 мин [6]. В этих условиях концентрация *n*-алканов снизилась суммарно до 15.4% мас., в том числе твердых парафинов (C₁₁–C₃₃) – до 6.1% мас. Судя по изменению молекулярно-массового распределения *n*-алканов, содержание низкомолекулярных гомологов (число атомов углерода менее 8) увеличилось незначительно; снижение концентрации *n*-алканов на 15.8% мас. в большей степени связано с образованием из них углеводородов других классов. Алканы линейного строения

C_{34} – C_{38} практически не претерпели изменений.

С использованием дезинтегратора высокого давления ДА-1 выполнены исследования по механоактивации прямогонного мазута, выработанного из товарной смеси нефтей Западной Сибири и Татарстана [11]. Образец этого мазута содержал 75.8% мас. алканов, в том числе 4.8% мас. C_7 – C_{15} и 71% мас. C_{16} – C_{40} ; он начинал кипеть при температуре 262°C, до 480°C выкипало 18.5% мас. После обработки нефтепродукта в ДА-1 при давлении сжатия 20 МПа характеристики образца изменились. Суммарное содержание алканов снизилось до 62.7% мас., в том числе C_{16} – C_{40} до 54.3% мас.;

концентрация углеводородов C_7 – C_{15} этого класса в результате деструктивных превращений возросла до 8.4% мас. Основная часть алканов C_{16} – C_{40} за счет вторичных реакций (дегидрирования, циклизации, дегидроциклизации) трансформировалась в соединения других классов. Температура начала кипения мазута при его разгонке снизилась до 234°C, а доля фракций, выкипающих до 480°C, повысилась до 29.8% мас.

На рисунке приведена графическая зависимость, характеризующая изменение содержания *n*-алканов в мазуте за счет кавитационного воздействия в ДА-1 [11].



Содержание *n*-алканов в исходном (1) и преобразованном высоким давлением (2) мазуте [11].

Представленные на рисунке [11], а также в [5, 6] результаты позволяют предположить, что *n*-алканы с числом атомов углерода в молекуле менее 6-7 [5], 8-9 [6] и 15-16 [11], являясь продуктами крекинга более высокомолекулярных гомологов, сами в соответствующих условиях не подвержены деструктивным превращениям. Возможно, это положение связано с наличием в сырье углеводородов других классов, а поведение индивидуальных соединений гомологического ряда C_nH_{2n+2} под действием механических напряжений и кавитации будет иным, и для алканов с меньшим, чем указано, числом атомов углерода также характерны реакции крекинга. Отмеченные различия могут быть обусловлены конструкцией использованных реакционных устройств и соответственно природой механических напряжений, создающих условия для возникновения кавитации, а также уровнем выделяющейся при этом энергии. В частности, реакционное устройство и условия, в которых происходило воздействие механических напряжений в наших экспериментах, как будет показано ниже, принципиально отличаются от описанных в [5]. В последнем случае кроме мазута в центробежно-планетарной мельнице проводили обработку индивидуальных *n*-алканов C_6 – C_{15} . При этом образования новых жидких продуктов не наблюдали, хотя, как ни странно, в газовой фазе

зафиксировали наличие метана и этана.

Общепризнано, что при термическом воздействии на углеводороды парафинового ряда начальная стадия их превращения связана с образованием свободных радикалов при разрыве, в первую очередь, С–С-связей [16, 17]. Установлено также, что энергия разрыва этих связей снижается по мере удаления последних от конца углеродной цепи, и термическая устойчивость алканов уменьшается с повышением их молекулярной массы.

Об относительной термической стабильности индивидуальных углеводородов можно судить по температурам, соответствующим нулевым значениям ΔG° реакции их расщепления и дегидрогенизации. В [18] по этому поводу приведены следующие температуры (°C), показывающие связь молекулярной массы *n*-алканов с их термической стабильностью: при крекинге (разрыв С–С-связей) *n*-бутана – 313, *n*-декана – 259, *n*-эйкозана – 192; при дегидрогенизации (разрыв С–Н-связей) этана – 787, *n*-бутана – 647, *n*-декана – 556, *n*-эйкозана – 444.

Путем интерполяции приведенных выше значений можно определить, что для *n*-алканов C_{13} – C_{15} нулевые значения ΔG° достигаются в диапазонах температур соответственно 220–240 и 500–520°C.

В [18] также представлены данные об условиях и соотношении продуктов термического

крекинга при 425°C и давлении до 40 атм (4 МПа) *n*-додекана, *n*-гексадекана и изогексадекана. В течение 1 ч в этих условиях из *n*-додекана получено 18.3% мас. продуктов разложения и 11.7% мас. продуктов конденсации. За это же время *n*-гексадекан на 40.9% превратился в продукты разложения и на 11.2% – в продукты конденсации. Изомерное ему соединение характеризовалось превращением соответственно на 53.3 и 10.2%, т.е. более глубоким разложением по сравнению с линейным гомологом.

В промышленных условиях в настоящее время термический крекинг нефтяных фракций проводят под давлением 2–7 МПа и температуре 480–540°C. Время пребывания сырья в зоне реакции составляет 1.5–2.5 мин (в реакционном змеевике) и 10–15 мин (при крекинге с выносной реакционной камерой) [19].

Совокупность приведенных данных дает представление об уровнях температуры и давления, а также о длительности термического воздействия, вызывающего существенные превращения индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. Продолжительность действия единичного импульса гидродинамической кавитации намного ниже приведенных значений, характеризующих термический крекинг, и составляет доли секунды. Например, приближенная оценка времени схлопывания крупных кавитационных пузырьков, возникающих в воде под действием низких частот звукового поля при атмосферном давлении, дает диапазон значений 10^{-3} – 10^{-2} с [20].

Исследования, результаты которых изложены ниже, имеют цель выяснить, достаточно ли энергии единичного импульса кавитации, возникающей в ДА-1, для деструктивных превращений *n*-алканов с числом атомов углерода менее 15 и образования из них низкомолекулярных соединений.

Экспериментальная часть

Ориентируясь на результаты, полученные в [11], в качестве объекта исследования использовали *n*-тетрадекан (марка «ч.») производства Новочеркасского завода синтетических продуктов по ТУ 6-09-3705-74.

Кавитационное воздействие на *n*-тетрадекан осуществляли в дезинтеграторе высокого давления ДА-1 [11]. Подача сырья из расходной емкости в аппарат проводилась на такте всасывания плунжерного насоса – 2.5 см³ через каждые 0.34 с. Под влиянием давления, создаваемого плунжерным насосом, происходило истечение указанной порции жидкости через микрощель с регулируемым сечением.

Требуемое давление сжатия ($P_{сж}$ – технологический параметр), создаваемое плунжерным насосом, обеспечивали, регулируя площадь сечения микрощели, выполненной в виде коль-

цевого зазора по схеме «острая кромка – конус», и контролировали с помощью манометра на уровне 20, 40, 50 и 60 МПа. Колебания давления в ходе экспериментов не превышали $\pm 5\%$ от номинального значения.

Состав смесей углеводородов определяли с помощью газового хроматографа 6890N фирмы «Agilent Technologies», оборудованного капиллярной колонкой и масс-селективным детектором. Параметры колонки: 50 м × 0.32 мм, неподвижная фаза – полиметилсилоксан, 0.52 мкм. Газ-носитель – гелий, скорость потока 1 см³/с. Температура испарителя и детектора 290°C. Программированный режим нагрева колонки: изотерма (50°C) – 5 мин, нагрев со скоростью 5°/мин до 290°C, изотерма (290°C) – 15 мин. Хроматограф укомплектован масс-спектрометрической базой данных NIST98 для проведения автоматической идентификации соединений.

Результаты определения составов смесей подвергали статистической обработке по общепринятой методике [21].

Результаты и их обсуждение

Кавитационное воздействие на *n*-тетрадекан как уже упоминалось, осуществляли в дезинтеграторе высокого давления ДА-1 [11]. Под влиянием давления, создаваемого плунжерным насосом, происходило истечение порции жидкости через микрощель с регулируемым сечением. Согласно существующим представлениям [8], в объеме за микрощелью скорость потока за счет понижения давления увеличивалась, в жидкой среде возникали растягивающие напряжения и возникали кавитационные пузырьки, заполнявшиеся насыщенным паром этой жидкости. По окончании влияния механического напряжения, созданного плунжерным насосом, давление насыщенного пара внутри кавитационных пузырьков становилось ниже статического давления жидкости. Происходила практически мгновенная конденсация паров на стенках пузырьков и их схлопывание. В окрестностях точек схлопывания выделялась энергия, происходило локальное повышение давления и температуры, возникал турбулентный характер течения жидкой среды. Часть выделившейся энергии расходовалась на химические превращения компонентов сырья. Следующий импульс кавитации возникал при истечении через микрощель очередной порции исследуемого объекта.

Внутри порции углеводородов за счет действия механических напряжений и энергии, выделившейся при схлопывании кавитационных пузырьков, в микрообъемах создавались условия для образования радикалов и реакций с их участием. Условия для протекания свободно-радикальных процессов сохранялись в течение некоторого времени и после прекращения влияния механических напряжений (эффект после-

действия) [22, 23]. Однако охлаждение продуктов реакции до температуры окружающей жидкой среды препятствовало развитию глубоких деструктивных превращений. Совокупность этих факторов позволяет рассматривать начальные стадии химических процессов, вызванных единичным импульсом кавитации.

Для увеличения глубины переработки углеводородов нефти на 20-30% предварительная кавитационная обработка сырья, по мнению ряда авторов [9, 13], может достигать сотен таких циклов (импульсов).

Выбор давления сжатия на уровне 20–60 МПа продиктован тем, что в уже проведенных нами исследованиях [11, 22–24] для возбуждения кавитации в среде нефтепродуктов течение углеводородов в ДА-1 обеспечивали давлением, изменявшемся в этом диапазоне.

В табл. 1 и 2 представлены состав сырья, выбранного в качестве объекта исследований, а также состав продуктов, полученных за счет воздействия единичного импульса гидродинамической кавитации в ДА-1. Оказалось, что в *n*-тетрадекане имеются примеси – монометилтридекан (суммарно более 2% мас.), *n*-тридекан (~0.2% мас.) и *n*-пентадекан (~0.1% мас.), присутствие которых, естественно, дополняет число исследуемых объектов (~0.2% мас.). Можно было повысить концентрацию *n*-тетрадекана его перегонкой. Однако мы посчитали, что присутствие перечисленных примесей в указанных количествах не помешает достижению цели исследований. Кроме того, поведение самих примесных соединений в условиях воздействия единичного импульса гидродинамической кавитации также вызывает интерес.

Таблица 1. Состав углеводородов C₁₃–C₁₅ до и после воздействия единичного импульса кавитации (P_{сж} = 20 МПа) с учетом статистической обработки результатов (n = 3; f = 2; γ = 90%; t = 2.92)

Углеводороды	Содержание углеводородов, % мас.								Результаты статистической обработки (доверительные интервалы)	
	Начальный состав				После кавитации				Начальный состав, $\bar{x} \pm \delta$	После кавитации, $\bar{x} \pm \delta$ (*)
	X ₁	X ₂	X ₃	X _{нач}	X ₁	X ₂	X ₃	X _{эсп.}		
<i>n</i> -Тридекан	0.22	0.22	0.21	0.22	0.18	0.20	0.21	0.20	0.21–0.23	0.17–0.23 (–)
Тридекан, 6-метил	0.15	0.16	0.15	0.15	0.12	0.13	0.14	0.13	0.14–0.16	0.11–0.15 (–)
Тридекан, 5-метил	0.16	0.15	0.16	0.16	0.11	0.12	0.12	0.12	0.15–0.17	0.11–0.13 (+)
Тридекан, 4-метил	0.27	0.26	0.29	0.27	0.21	0.23	0.24	0.23	0.24–0.30	0.20–0.26 (–)
Тридекан, 2-метил	0.73	0.73	0.71	0.72	0.55	0.61	0.62	0.59	0.70–0.74	0.53–0.65 (+)
Тридекан, 3-метил	0.90	0.91	0.86	0.89	0.65	0.74	0.73	0.71	0.85–0.93	0.63–0.79 (+)
<i>n</i> -Тетрадекан	97.44	97.44	97.48	97.46	98.09	97.86	97.82	97.91	97.41–97.51	97.66–98.16 (+)
<i>n</i> -Пентадекан	0.13	0.13	0.14	0.13	0.09	0.11	0.12	0.11	0.12–0.14	0.08–0.14 (–)
Всего:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	–	–
Сумма изоалканов	2.21	2.21	2.17	2.19	1.64	1.83	1.85	1.78	2.15–2.23	1.58–1.98 (+)

* «+» – результаты являются статистически не значимыми, т.к. доверительные интервалы частично совпадают; «–» – статистически значимые отличия.

Кроме упомянутых алканов C₁₃–C₁₅, других соединений в смесях не обнаружено. Последствия кавитационного воздействия во всех экспериментах выразились только в изменении соотношения между компонентами смеси. Снижилось содержание изоалканов, *n*-тридекана и *n*-пентадекана. Абсолютные значения наблюдаемых изменений не велики, но они имеют однонаправленный характер при увеличении давления сжатия. Это дало основание предположить наличие определенных закономерностей. Однако, прежде чем перейти к их рассмотрению,

необходимо было провести статистическую обработку полученных результатов, что позволило определить ошибку экспериментов и оценить статистическую значимость изменений, отмеченных в составе смесей углеводородов.

Статистической обработке подвергли результаты определения (три анализа методом ГЖХ) начального состава смеси и трех экспериментов, проведенных при давлении сжатия 20 МПа (см. табл. 1).

Поскольку наблюдаемые изменения концентраций компонентов, как уже отмечено, не

велики, для расчетов выбрана доверительная вероятность (γ) 90%, а не, как принято, 95%. Для каждого компонента смеси определили среднее значение (\bar{x}), ошибку измерения ($\pm\delta$) и доверительный интервал значения ($\bar{x} \pm \delta$). Затем вычисленные ошибки использовали для определения доверительных интервалов значений концентраций компонентов в единичных

экспериментах при давлении сжатия 40–60 МПа (см. табл. 2). В тех случаях, когда доверительный интервал значения концентрации компонента после кавитационной обработки находился за пределами доверительного интервала его начального значения, результат считали статистически значимым.

Таблица 2. Состав углеводородов C_{13} – C_{15} до и после воздействия единичного импульса кавитации ($P_{сж} = 40$ – 60 МПа) с учетом статистической обработки результатов ($n = 3$; $f = 2$; $\gamma = 90\%$; $t = 2.92$)

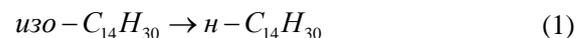
Углеводороды (в порядке выхода на хроматограмме)	Доверительный интервал концентраций в начальной смеси, % мас.	$\pm\delta$ при уровне значимости 0,1, % мас.	После воздействия единичного импульса кавитации					
			$P_{сж} = 40$ МПа		$P_{сж} = 50$ МПа		$P_{сж} = 60$ МПа	
			$x_{эксп}$, % мас.	Доверительный интервал концентраций, % мас. (*)	$x_{эксп}$, % мас.	Доверительный интервал концентраций, % мас. (*)	$x_{эксп}$, % мас.	Доверительный интервал концентраций, % мас. (*)
<i>n</i> -Тридекан	0.21–0.23	0.03	0.18	0.15–0.21 (–)	0.17	0.14–0.20 (+)	0.18	0.15–0.21 (–)
Тридекан, 6-метил	0.14–0.16	0.02	0.12	0.10–0.14 (–)	0.11	0.09–0.13 (+)	0.11	0.09–0.13 (+)
Тридекан, 5-метил	0.15–0.17	0.01	0.10	0.09–0.11(+)	0.08	0.07–0.09 (+)	0.10	0.09–0.11 (+)
Тридекан, 4-метил	0.24–0.30	0.03	0.21	0.18–0.24 (–)	0.19	0.16–0.22 (+)	0.19	0.16–0.22 (+)
Тридекан, 2-метил	0.70–0.74	0.06	0.53	0.47–0.59 (+)	0.50	0.44–0.56 (+)	0.50	0.44–0.56 (+)
Тридекан, 3-метил	0.85–0.93	0.08	0.65	0.57–0.73 (+)	0.61	0.53–0.69 (+)	0.60	0.52–0.68 (+)
<i>n</i> -Тетрадекан	97.41–97.51	0.25	98.12	97.87–98.37 (+)	98.27	98.02–98.52 (+)	98.23	97.98–98.48 (+)
<i>n</i> -Пентадекан	0.12–0.14	0.03	0.09	0.06–0.12 (–)	0.07	0.04–0.10 (+)	0.09	0.06–0.12 (–)
Всего:		–	100.00		100.00		100.00	
Сумма изоалканов	2.15–2.23	0.20	1.61	1.41–1.81 (+)	1.49	1.29–1.69 (+)	1.50	1.30–1.70 (+)

* «+» – результаты являются статистически не значимыми, т.к. доверительные интервалы частично совпадают; «–» – статистически значимые отличия.

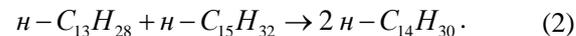
На основании статистического анализа можно с уверенностью говорить, что концентрация 5-, 2- и 3-метилтридеканов снижается по мере увеличения давления сжатия во всем диапазоне исследованных значений. О протекании аналогичных превращений 4- и 6-метилтридеканов можно гарантировано утверждать лишь в случае использования давления сжатия выше 40 МПа. Относительно *n*-алканов C_{13} и C_{15} следует заметить, что, хотя тенденция по снижению их содержания в смесях прослеживается во всех экспериментах, статистически значимые отличия от начальных значений получены только в одном эксперименте – при давлении сжатия 50 МПа.

Суммарное снижение концентрации реагентов (монометилтридеканов, *n*-тридекана и *n*-пентадекана) полностью компенсировано повышением содержания в смесях *n*-тетрадекана. Поскольку других соединений после воздействия единичного импульса кавитации в смесях не появилось, возможные пути превращения

реагентов ограничены двумя направлениями – изомеризацией монометилтридеканов:



и превращением *n*-алканов C_{13} и C_{15} по реакции:



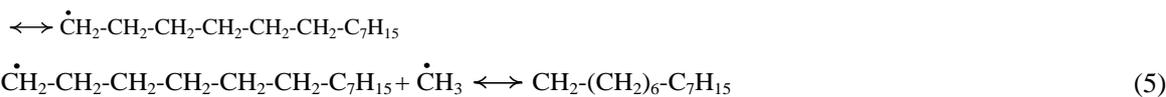
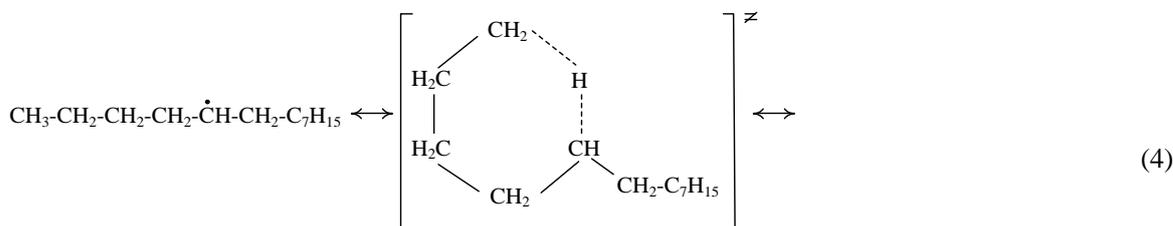
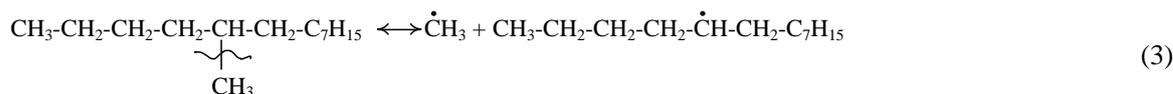
Полученные результаты требуют критического осмысления, так как они отличаются от ожидаемых при исключительно термических превращениях алканов, описанных выше.

Рассмотрим на качественном уровне возможный механизм обратимой реакции изомеризации. При термических превращениях *n*-алканов, подробно описанных в литературе, образование углеводородов изостроения объясняют внутримолекулярной обратимой реакцией $\dot{R}_{перв} \leftrightarrow \dot{R}_{втор}$, протекающей через циклическое переходное состояние (активированный комплекс) [21, 25, 26]. Образование $\dot{R}_{втор}$ из алканов изостроения связывают, в первую очередь, с

разрывом С–С-связи между вторичным и третичными атомами углерода, что должно привести к последующему появлению в продуктах низкомолекулярных алканов и алкенов. Последние в реакционных смесях после кавитационного воздействия на метилтридекан, как уже упоминалось, отсутствуют. В данном случае образование $\dot{R}_{втор}$ произошло за счет разрыва С–С-связи между третичным атомом углерода и углеродом метильной группы, находящейся в изоположении. Ослабление именно этой (боковой) связи С–С происходит, вероятно, под действием растягивающих механических напряжений, возникающих при рез-

ком понижении давления и приводящих к увеличению расстояния между атомами, образующими связь. Растягивающее усилие возрастает при увеличении перепада давления за счет повышения его начального значения ($P_{сж}$).

Реакции, инициируемые деформацией валентных связей и углов, играют важную роль в процессах превращения органических веществ под действием механических напряжений и определяют состав получаемых продуктов [3]. Например, в исследуемой системе изомеризация 5-метилтридекана под действием механических напряжений и кавитации протекает по следующей схеме:



Реакция $\dot{R}_{втор} \leftrightarrow \dot{R}_{перв}$ идет с поглощением тепла [21]. С увеличением температуры равновесная концентрация вторичных радикалов снижается, что должно привести к снижению содержания изоалканов и соответствующему росту концентрации *n*-тетрадекана. Этому благоприятствует повышение давления сжатия при кавитационном воздействии (см. табл. 1 и 2).

В [25] и [26] рассмотрена возможность изомеризации радикалов через циклические переходные состояния с числом циклообразующих атомов как больше, так и меньше шести. На основании ряда экспериментальных данных, характеризующих состав продуктов термического превращения *n*-алканов (см. цитируемые в [26] источники информации по этому вопросу), сделано заключение, что вероятность взаимопревращения радикалов по реакции $\dot{R}_{втор} \leftrightarrow \dot{R}_{перв}$ зависит от размера циклического активированного комплекса, каждый из которых обладает определенной энергией напряжения. Степень превращения индивидуальных метилтридеканов, как это видно из табл. 3 (состав смесей представлен количеством молей, соответствующих средним значениям концентраций компонентов), действительно зависит от

положения метильной группы в молекуле, то есть связана с размером промежуточного комплекса. О взаимосвязи между способностью к образованию и раскрытию циклов, с одной стороны, и их напряжением – с другой, накоплен достаточно большой объем информации (см. [27] и цитируемые источники). Напряжение циклических углеводородов, рассчитанное при точном измерении теплоты их сгорания, характеризуется показателем «напряженность» (*N*):

$$N = n \cdot \Delta n,$$

где *n* – число атомов углерода в цикле; Δn – разница между теплотой сгорания (в газообразном состоянии) на одну CH_2 -группу данного углеводорода и ненапряженного циклогексана, ккал/моль.

Значения *N* для трех-, четырех-, пяти-, шести- и семичленного циклов составили соответственно 27.6, 26.0, 6.5, 0 и 6.3 ккал/моль [27]. В соответствии с этими значениями *N* вероятность внутримолекулярной изомеризации вторичных радикалов после воздействия механических напряжений в ДА-1 в зависимости от положения метильной группы должна выстраиваться в следующий ряд:

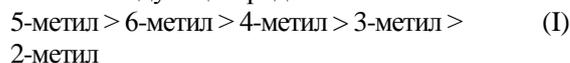
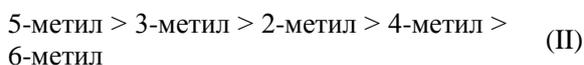


Таблица 3. Сравнительные данные по составу смеси углеводородов C₁₃–C₁₅ и его изменению под воздействием кавитации в ДА-1, моль×10³

№ п/п	Углеводороды (в порядке выхода на хроматограмме)	Молекулярная масса	Начальный состав	После воздействия единичного импульса кавитации при давлении сжатия, МПа			
				20 (сред.)	40	50	60
				При начальной температуре, °С			
				15	25		
1	<i>n</i> -Тридекан	184	1.20	1.09	0.98	0.92	0.98
2	Тридекан, 6-метил	198	0.76	0.66	0.61	0.56	0.56
3	Тридекан, 5-метил	198	0.81	0.61	0.51	0.40	0.51
4	Тридекан, 4-метил	198	1.36	1.16	1.06	0.96	0.96
5	Тридекан, 2-метил	198	3.64	2.98	2.68	2.52	2.52
6	Тридекан, 3-метил	198	4.49	3.58	3.28	3.08	3.03
7	<i>n</i> -Тетрадекан	198	492.22	494.49	495.55	496.31	496.11
8	<i>n</i> -Пентадекан	212	0.61	0.52	0.42	0.33	0.42
9	Всего:	–	505.09	505.09	505.09	505.08	505.09
10	Сумма изоалканов		11.06	8.99	8.14	7.52	7.58
11	Прореагировало изоалканов		–	2.07	2.92	3.54	3.48
12	Прореагировало <i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈		–	0.11	0.22	0.28	0.22
13	Прореагировало <i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂		–	0.09	0.19	0.28	0.19
	Образовалось <i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀ :						
	-всего						
14	-за счет		–	2.27	3.33	4.09	3.89
15	рекомбинации радикалов (14)–(11)		–	0.20	0.41	0.56	0.41
16	-за счет изомеризации (14)–(15)		–	2.07	2.92	3.53	3.48
n*	Степень превращения изоалканов, %						
n=7	Тридекан, 6-метил			13.2	19.7	26.3	26.3
n=6	Тридекан, 5-метил			24.7	37.0	50.6	37.0
n=5	Тридекан, 4-метил			14.7	22.1	29.4	29.4
n=3	Тридекан, 2-метил			18.1	26.4	30.8	30.8
n=4	Тридекан, 3-метил			20.3	26.9	31.4	32.5

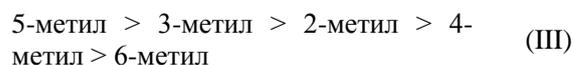
* n – число атомов в промежуточном циклическом комплексе.

Из табл. 3 видно, что с наибольшей скоростью произошла, как и следовало ожидать, изомеризация 5-метилтридекана; 5,1-изомеризация осуществляется через ненапряженный шестичленный цикл. Однако вероятность изомеризации других разветвленных тетрадеканов в зависимости от положения метильной группы убывает в иной последовательности:



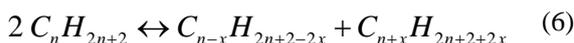
Различие между рядами (I) и (II) может быть объяснено, если принять во внимание некоторые положения, изложенные в [27]. Во-первых, отмечено, что возможность образования циклических структур определяется не только термодинамическими факторами. Во-вторых, циклизация идет легче, если образуется ненапряженный цикл или ациклическое соединение приняло форму, удобную для циклизации, т.е. такую, в которой реагирующие группы будут сближены. В рассматриваемой ситуации речь может идти о сближении метильной группы, находящейся в изоположении, и ближней к ней

метильной группы линейной цепи, облегчающем, по сути, внутримолекулярный обмен $\dot{C}H_3$ и \dot{H} . В [27] отмечена также роль статистических законов, один из которых заключается в том, что необходимая форма появляется тем реже, чем длиннее, подвижнее цепь между двумя концевыми группами. Поскольку в нашем случае длина цепи между двумя концевыми группами в молекулах изоалканов одинакова, действие законов статистики связано с концентрацией каждого из монометилтридеканов в исходной смеси. Тогда следует ожидать, что удобная для циклизации форма ациклического соединения появляется тем реже, чем ниже его начальная концентрация, что мы реально и наблюдаем (см. табл. 3). Начальная концентрация монометилтридеканов, изомеризация которых связана с образованием напряженных циклов, снижается в ряду:

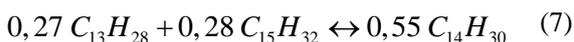


Ряды (II) и (III) полностью совпадают, и это подтверждает возможную взаимосвязь между

установленной экспериментально степень превращения индивидуальных монометилтридеканов и их начальной концентрацией в смеси. Абсолютное значение увеличение содержания *n*-тетрадекана на 87–92% отн. объясняется реакцией изомеризации. Остальные 7–13% отн. прироста его концентрации получены за счет превращения *n*-алканов C_{13} и C_{15} по реакции (2), обратной реакции диспропорционирования. Известно (см. [28] и цитируемые источники), что диспропорционирование *n*-парафинов протекает в простейшем случае по уравнению:

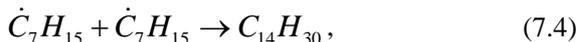
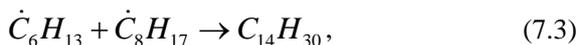
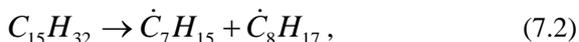
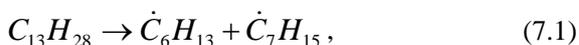


Эта реакция является побочной при селективной каталитической изомеризации для получения разветвленных структур. Естественно предположить, что при смещении равновесия в этой реакции в сторону образования, в данном случае, *n*-тетрадекана побочной будет реакция, обратная (6), – конкретно, реакция (2). Статистически обоснованными являются лишь результаты, полученные при воздействии единичного импульса гидродинамической кавитации при $P_{сж} = 50$ МПа. Исходя из данных табл. 3, следует записать следующее уравнение брутто-реакции



Получение статистически значимого результата по реакции (7) возможно лишь при участии в ней из общего числа ~494 ммольей *n*-алканов C_{13} – C_{15} , как минимум, по ~0.2 ммолья (по ~0.04% мас.) реагентов, так как $\pm\delta$ составляет 0.03% мас. (см. табл. 1–3). Такое событие представляется маловероятным. Однако, поскольку реакция все же возможна и является частью сложного процесса превращения реакционной смеси, ей следует уделить внимание.

Механизм этой реакции должен включать стадии образования и рекомбинации свободных радикалов, которые можно представить, например, следующим образом:



Однако, подобных превращений *n*-тетрадекана не наблюдали, хотя их следовало ожидать в первую очередь, так как энергия разрыва связей С–С в *n*-алканах C_{13} – C_{15} практически одинакова [17, 25], условия их термического крекинга совпадают и концентрация *n*- $C_{14}H_{30}$ в исходной смеси в несколько сот раз выше. Объяснение причин, по которым стали возможны реакции (7.1)–(7.4), требует рассмотрения принципиальных особенностей исследуемой реакционной системы и термических превращений углеводородов в жидкой фазе.

Особенность исследуемой реакционной системы заключается в том, что ее состав изменяется как за счет термического воздействия, вызванного кавитацией, так и под влиянием механических напряжений. Протекание химических реакций в этой системе осложнено турбулентным характером течения реагентов, пространственной неоднородностью состава смеси, скоростей течения и распределения энергии [29]. При схлопывании кавитационных пузырьков в условиях неизотермичности и турбулентности в объеме жидкой среды возникает ряд микрореакционных зон. Каждая из них характеризуется собственными значениями температуры, давления и концентрации реагентов, то есть отличающимися условиями, в которых возможно протекание тех или иных химических процессов.

При рассмотрении термических превращений углеводородов в жидкой фазе приходится учитывать специфику процессов, связанную с эффектом «клетки» [25]. В отличие от газозавязанных реакций, наличие конденсированной фазы тормозит диффузионное рассеивание свободных радикалов, образовавшихся из одной и той же молекулы (например, по реакциям (7.1) и (7.2)). В этом случае означенные радикалы как бы заключены в «клетку» из молекул окружающей среды (в нашем случае преимущественно из молекул *n*-тетрадекана) и некоторое время находятся в непосредственной близости друг к другу. Это повышает вероятность их первичной рекомбинации с восстановлением распавшейся молекулы ($C_{13}H_{28}$ или $C_{15}H_{32}$).

Свободные радикалы могут выйти из «клетки», стать независимыми и вступить в реакции с радикалами, образовавшимися при распаде других молекул (реакции (7.3) и (7.4)). Для этого молекуле необходимо сообщить энергию, достаточную не только для разрыва химической связи, но и для преодоления дополнительного барьера, равного энергии активации диффузии радикала из «клетки».

Выводы

Энергии единичного импульса гидродинамической кавитации, выделившейся в ДА-1, недостаточно для массового разрыва связей между вторичными атомами углерода в цепях алканов C_{13} – C_{15} (в первую очередь, *n*-тетрадекана, содержание которого в смеси более 97%) и диффузии радикалов (если последние все же появлялись) из «клетки» с образованием низкомолекулярных соединений. Подобного же эффекта тем более следует ожидать в отношении *n*-алканов с меньшим числом атомов углерода.

Внутримолекулярные превращения монометилтридеканов (суммарное содержание в смеси ~2.2%) в объеме одной «клетки» произошли за счет воздействия растягивающих механических напряжений на связь между первичным и третичным атомами углерода в изоалканах.

Вероятность появления необходимой промежуточной циклической структуры различной напряженности в процессе превращения монометилтридеканов в *n*-тетрадекан определил статистический фактор – начальная концентрация каждого из реагентов.

Взаимодействие *n*-тридекана (содержание в смеси 0.22%) и *n*-пентадекана (0.13%) возможно только при одновременном возникновении достаточных концентраций обоих реагентов вблизи точек, в которых схлопывание кавитационных пузырьков сопровождалось выделением энергии, обеспечившей образование свободных радикалов (\dot{C}_6H_{13} , \dot{C}_7H_{15} , \dot{C}_8H_{17}) и их кинетическую независимость, необходимую для осуществления реакций рекомбинации. Однако вероятность такого события крайне не велика.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Евдокимова Н.Г., Гуреев Ал.А., Косяков С.В., Данишевский В.С. Энергетическая активация нефтяных остатков в дезинтеграторе // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 1. С. 26–28.
2. Кладов А.Ф. Способ крекинга нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления : пат. 2078116 Рос. Федерация. № 95109844/04; заявл. 20.04.95; опубл. 27.04.1997, Бюл. № 8. 17 с.
3. Дубинская А.М. Превращения органических веществ под действием механических напряжений // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 708–724.
4. Быков И.Н. Способ обработки нефти, нефтепродуктов, углеводов : пат. 2149886 Рос. Федерация. № 99110547/04; заявл. 20.05.99; опубл. 27.05.2000, Бюл. № 15. 8 с.
5. Днепровский К.С. Механохимические превращения углеводов нефти : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2003. 24 с.
6. Бадамдорж Даваацэрэн. Изменение состава и свойств высокопарафинистых нефтей в процессах нетрадиционного воздействия (на примере нефтей Монголии) : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2008. 23 с.
7. Дудкин Д.В., Кульков М.Г., Шестакова Е.Н., Якубенко А.А., Новиков А.А. Превращения углеводов нефти при механохимическом воздействии // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 2. С. 39–42.
8. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хеммит Ф. Кавитация. – М.: Мир, 1974. 668 с.
9. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Возможность крекинга углеводов под действием кавитации. Количественная энергетическая оценка // Химия и технология топлив и масел. 2007. №6. С. 43–44.
10. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Об использовании явления кавитации для крекинга углеводов // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 4. С. 41–43.
11. Воробьев С.И., Торховский В.Н., Туторский И.А., Казмалы Н.К. Механодеструкция углеводов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 79–86.
12. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов // Вестник ТГТУ. 2008. Т. 14. № 4. С. 861–867.
13. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С., Берлизова Ю.Ю. Расчет средневзвешенного числа циклов кавитационной интенсификации крекинга нефтяного сырья // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 2. С. 47–50.
14. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Моделирование влияния кавитации на крекинг углеводов нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 1. С. 35–40.
15. Груздков А.А., Петров Ю.В. Кавитационное разрушение жидкостей с большой и малой вязкостью // Журнал техн. физики. 2008. № 3. С. 6–10.
16. Райс Ф.О., Райс К.К. Свободные алифатические радикалы. – Л.: ОНТИ, 1937. 201 с.
17. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводов. – М.: Химия, 1970. 224 с.
18. Саханен А.Н. Переработка нефти. – М.-Л.: Гостоптехиздат, 1947. 428 с.
19. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти: в 2-х ч. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. 334 с.
20. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). – М.: Высшая школа, 1984. 272 с.

21. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. – М.: Химия, 1972. 200 с.
22. 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.
23. Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Кравченко В.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н. О возможности увеличения глубины отбора вакуумных дистиллатов при перегонке нефти за счет предварительной механоактивации // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 48–50.
24. Иванов С.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н., Герзелиев И.М. Применение гидродинамической кавитации для повышения эффективности каталитического крекинга вакуумного газойля // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 7. № 3. С. 67–69.
25. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.: Химия, 1976. 312 с.
26. Ямпольский Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. – М.: Химия, 1990. 216 с.
27. Гольдфарб Я.Л., Беленький Л.И. Напряжение и реакционная способность моноциклических систем // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 4. С. 470–507.
28. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. Каталитические превращения парафиновых углеводородов в изопарафины и олефины // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 3. С. 451–474.
29. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. – М.: Наука, 1983. 287 с.

CONVERSION OF ALKANES UNDER SINGLE PULSE OF HYDRODYNAMIC CAVITATION. I. BEHAVIOR OF C₁₃–C₁₅ ALKANES

V.N. Torhovsky , S.I. Vorobyev*, E.V. Egorova, S.V. Ivanov , S.N. Gorodsky

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

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

© Corresponding author e-mail: ivanovmihht@gmail.com

There are many different methods of petrochemical raw materials activation. This article discusses hydrocarbons mechanoactivation that helps to increase the yield of the key products. This effect shows itself most clearly in the n-alkanes distribution. The main purpose of this study is to attempt to learn whether the energy of a single pulse of cavitation occurring in a disintegrator DA-1 is enough for the destructive transformation of n-alkanes with the number of carbon atoms in the molecule less than 15 and for the formation of compounds with low molecular weights. It was shown that the total decrease in the concentration of reactants (monomethyltridecane, n-tridecane and n-pentadecane) is completely compensated by the higher content of n-tetradecane in the mixtures. The content of iso-alkanes, n-tridecane and n-pentadecane decreased. Other compounds did not appear in the mixtures after the impact of a single pulse of cavitation. It was shown that the energy of a single pulse of hydrodynamic cavitation released in DA-1 is insufficient for the large-scale break of the bonds between the secondary carbon atoms in the chains of C₁₃–C₁₅ alkanes (mostly n-tetradecane, the content of which in the mixture was greater than 97%) and for the diffusion of radicals from the “cage” with the formation of compounds with low molecular weights. A similar effect can be expected especially in respect of n-alkanes having a fewer number of carbon atoms. A possible mechanism of the reversible isomerization reaction in the studied system is discussed in this article.

Key words: *the C₁₃–C₁₅ alkanes, cavitation, mechanical stresses, isomerization, cracking, free radicals, recombination, a random event, possibility.*