

УДК 66.094.9
DOI 10.26456/vtchem2020.3.10

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОАЛКАНОВ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ КАВИТАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ВОДНЫХ СРЕД

Д.В. Дудкин¹, И.М. Федяева², Л.А. Журавлева¹

¹Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа – Югры
«Сургутский государственный университет»

²Автономное учреждение Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Технопарк высоких технологий», региональный центр инжиниринга

На примере эталонного изооктана исследованы химические превращения изоалканов в водной и водно-кислой среде при гидродинамическом кавитационном воздействии на оксиде алюминия. На основании данных газовой хроматографии и газовой хроматографии с масс-спектральным детектированием установлено, что ведение процесса на поверхности твердого катализатора приводит к образованию н-алканов с большей и меньшей, в сравнении с изооктаном, молекулярной массой. Образующиеся в результате механохимического воздействия н-алканы подвержены дегидроциклизации с образованием циклоалканов, бензола и его алкилпроизводных, трансформирующихся далее в конденсированные полиядерные ароматические соединения. Кислая реакция среды подавляет течение свободно-радикального образование н-алканов, усиливает процессы гетеролитической деструкции образующихся н-алканов, характеризующихся образованием циклоалканов.

Ключевые слова: механохимия, сонолиз, кавитация, алканы, газожидкостная хромагография, масс-спектроскопия

Введение

Высокая ценность нефтяных углеводородов для мировой экономики, наряду с конечностью этого ресурса, актуализирует исследования, направленные на повышение полноты переработки нефти в моторные виды топлива. Малый уровень рентабельности нефтеперерабатывающих предприятий способствует поиску и разработке принципиально новых технологических решений, направленных на кардинальное снижение издержек производства, обусловленных высокой капиталоемкостью производства.

Перспективным направлением исследований является привлечение методов механохимической деструкции нефтяного сырья и его отдельных фракций [1-7].

Известно, что при механохимическом ведении процесса происходит конкуренция конденсационных и деструктивных процессов [4-7]. Поскольку нефть и её отдельные фракции находятся в жидком агрегатном состоянии, наибольший практический интерес представляет изучение химических превращений её отдельных компонентов в условиях гидродинамического кавитационного воздействия. Для снижения конденсационных превращений углеводородов механохимическое воздействие целесообразно вести в гетерогенной водной среде, так как известно, что сонолиз воды рождает большое разнообразие свободных радикалов и ионов [8, с. 103, с. 116], способных инициировать процесс механодеструкции нефтяных углеводородов. Процессы механодеструкции могут быть усилены гетерогенным алюмосиликатным катализом. Данное исследование посвящено изучению химических превращений изоалканов на поверхности катализатора, синтезированного на основе оксида алюминия в условиях гидродинамического кавитационного воздействия в водной и водно-кислой средах.

Цель исследования: Изучить общие закономерности химических превращений изоалканов на поверхности оксида алюминия в условиях гидродинамической кавитационной обработки методом газожидкостной хроматографии с масс-детектированием в составе водной эмульсии.

Экспериментальная часть

Процесс механохимической обработки углеводородов нефти может сочетать в себе как свободно-радикальный, так и ионный характер, и, наряду с процессами деструкции, возможно протекание реакций конденсации. Поскольку такие реакции ведут к росту молекулярной массы, разрабатываемые технологии переработки тяжёлых нефтяных остатков, должны способствовать подавлению конденсационных превращений. Для уменьшения доли конденсационных процессов, механохимическую обработку проводили в водной среде с целью усиления пространственных затруднений для процесса конденсации углеводородов.

Под действием ультразвуковой кавитации O–H связь в молекуле воды подвергали гомолизу с образованием перекисных соединений, свободно-радикальное состояние которых инициирует процесс диссоциации алканов. Для подавления конденсационных превращений, низкомолекулярные продукты деструкции выводились из реакционной

зоны непрерывной перегонкой по аналогии с перегонкой с водяным паром.

Для понимания химизма превращений изоалканов нефти, исследования выполнены на модельном соединении – эталонном изооктане. Для этого углеводород в объёме 200 мл обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин с добавлением дистиллированной воды в объёме 1800 мл, в кавитаторе конструкции Петракова А.Д. [9], снабжённом прямым холодильником.

Для ослабления процесса конденсации и усиления процесса деструкции были проведены исследования в присутствии синтезированного катализатора – α -оксида алюминия сферической формы, спечённого с глинозёмом.

Дополнительно был выполнен опыт с подкислением водно-углеводородной эмульсии уксусной кислотой, взятой в объёме 1,14 мл на 2000 мл эмульсии в присутствии катализатора на оксиде алюминия.

Количественное определение содержания полученных продуктов реакции проводили с использованием газового хроматографа с масс-детектированием на хромато-масс-спектрометре Clarus 500/Turbomass-Gold, снабженном капиллярной колонкой 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм с метилфенилсиликоновым эластомером MS-5.

Для эффективного разделения органических веществ на используемой аналитической колонке были подобраны следующие условия: программирование температуры термостата колонок от 40°C, термостатирование 5 мин, нагрев до 310°C со скоростью 5 град/мин, выдержка конечной температуры – 20 мин. Газ-носитель – гелий. Температура инжектора 220°C, источника электронов – 190°C, трансферлайна – 300°C. Регистрация масс-спектров при энергии электронов 70 эВ, диапазон сканирования масс 41 – 450 m/z, время сканирования спектра 0,2 с, задержка между сканированием 0,05 с.

В каждый анализируемый образец вводили внутренний градуировочный стандарт аценафтен-D10 в хлороформе в количестве 0,912 мкг.

Идентификацию органических соединений методом ГХМС осуществляли с помощью обработки спектров по относительным временам удерживания и путем реконструирования хроматограммы полного ионного тока по характеристическим ионам.

После обнаружения пика идентифицированного компонента, определяли его масс-спектр, все характеристические осколочные ионы и реконструировали по ним исходную хроматограмму. Сравнение масс-спектров компонентов проводили с каталогом масс-спектров NIST 98 (табл. 1). При совпадении масс-спектров более чем на 90% вещество считали идентифицированным. При совпадении менее чем на 90%,

определяли наиболее вероятную группу органических соединений, к которой относили исследуемое вещество.

Т а б л и ц а 1
Основные характеристические ионы, используемые для
идентификации углеводородов

Характеристические ионы, m/z	Наименование углеводородов
55, 69, 83	нафтенy
91, 92	n-алкилбензолы
105, 106	метилалкилбензолы
128	нафталин
141, 142	метилнафталины
155, 156	диметилнафталины
178	фенантрен
191, 192	метилфенантрен
202	пирен, флуорантен
228	хризен, бензантрацен

Площадь пика высчитывали по отношению к сумме площадей всех пиков на хроматограмме полного ионного тока.

Использованный катализатор был получен на основе патента [10] смешением оксида алюминия, содержащего 20-80% α -оксида алюминия с порошкообразным алюминием, суспензированием в воде в присутствии поливинилового спирта, формованием, сушкой и прокаливанием.

Указанный способ был дополнен следующими изменениями. Прокаливанием гидроксида алюминия при 1000°C получали оксид алюминия с содержанием фазы α -Al₂O₃. Далее брали 73,95 г полученного оксида, 79,15 г аморфного оксида алюминия, 38,20 г гидроксида алюминия и 10,05 г порошка металлического алюминия и измельчали в планетарной мельнице АГО-3. Затем в ёмкость смесителя с Z-образной мешалкой заливали 0,75 л воды, поднимали температуру в рубашке до 80°C и порциями при перемешивании засыпали размолотый порошок. После окончания загрузки в суспензию медленно при перемешивании загружали 20 г порошка поливинилового спирта и глинозем. Процесс перемешивания вели в течение 2 ч до полной гомогенизации и образования массы с оптимальной формовочной влажностью, которую подвергали формованию. Гранулы сферической

формы высушивали при 70°C в течение 4 ч, а затем прокаливали при температуре в 1000°C в течение 5 ч.

Полученный таким образом катализатор имеет две важных характеристики: активность и механическая прочность.

Результаты исследования

Полученные продукты воздействия исследовали методом ГЖХ и ГХМС (табл. 2, 3).

Таблица 2

Содержание n-алканов в стандартном изооктане, подвергнутом механохимическому воздействию по данным газо-жидкостной хроматографии

Н-алканы	Массовое содержание, %		
	в воде	влияние катализатора	Влияние катализатора и CH ₃ COOH
C5	-	0,0001	-
C6	-	1,1563	-
изооктан	96,7270	69,0936	97,8073
C7	-	-	-
C8	-	0,0021	-
C9	-	0,0339	0,0002
C10	0,0046	23,6177	0,0249
C11	0,0006	0,0351	0,0007
C12	0,0008	0,0365	0,0010
C13	0,0350	2,2693	0,0390
C14	0,0190	0,5187	0,0308
C15	0,0063	0,1420	0,0081
C16	0,0037	0,0745	0,0048
C17	0,0020	0,0354	0,0020
pristan	0,0013	0,0274	0,0016
C18	0,0013	0,0175	0,0010
phytan	0,0008	0,0112	0,0006
C19	0,0008	0,0103	0,0006
C20	0,0005	0,0058	0,0004
C21	0,0004	0,0038	0,0004
C22	0,0004	0,0032	0,0004
C23	0,0003	0,0024	0,0003
C24	0,0003	0,0020	0,0003
C25	0,0002	0,0026	0,0005
C26	0,0003	0,0017	0,0004
C27	0,0002	0,0020	0,0006
C28	0,0005	0,0016	0,0003
C29	0,0002	0,0010	0,0001
C30	0,0001	0,0008	0,0001
C31	0,0001	0,0007	-
C32	0,0001	0,0005	-
C33	-	0,0007	-
C34	-	0,0004	-
Сумма:	0,0801	28,0179	0,1191

Таблица 3

Содержание основных классов углеводородов в эталонном изооктане после ультразвукового воздействия водных сред по данным газо-жидкостной хроматографии с масс-детектором

Основные классы углеводородов	Массовое содержание, %		
	в воде	влияние катализатора	влияние катализатора и CH ₃ COOH
Моноядерные арены	1,09747	0,27281	0,67716
Бензол	1,04323	0,22041	0,19680
Диядерные арены	3,98637	7,82621	1,71212
Полиядерные	0,11474	0,04789	0,13046
Циклоалканы	1,15961	0,15699	0,78582

Химические превращения эталонного изооктана на поверхности алюмосиликатного катализатора в условиях ультразвукового воздействия водных сред

Основные направления превращений изоалканов (табл. 2, 3), обобщенные в виде схемы (рис. 1), показывают интенсивное образование алканов нормального строения, а также аренов преимущественно диядерного типа.

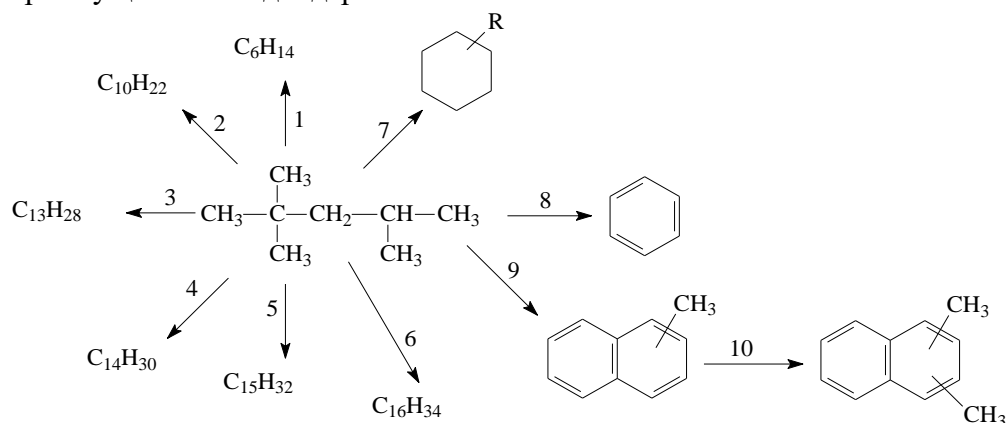
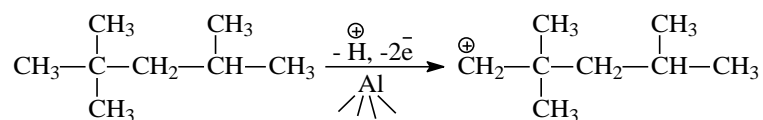


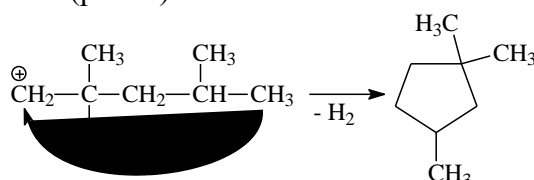
Рис. 1 – Схема основных направлений превращений изоалкана на поверхности катализатора

Каталитическое действие синтезированного катализатора заключается в отщеплении протона и образовании карбокатиона (рис. 2):



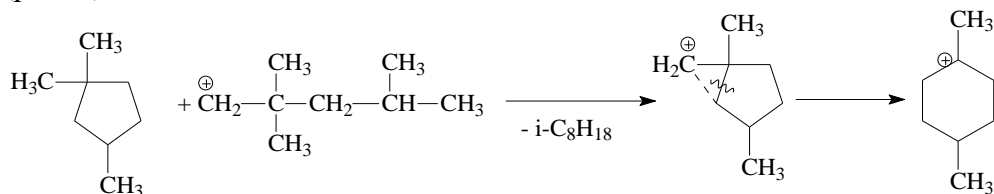
Р и с . 2 – Схема образования карбокатиона на поверхности оксида алюминия

Образовавшийся карбокатион далее подвергается внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию 1,1,3-триметициклопентана (рис. 3):



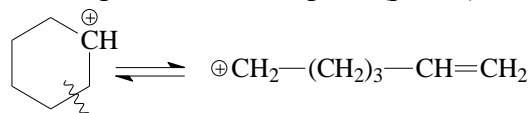
Р и с . 3 – Схема циклизации карбокатиона на поверхности оксида алюминия

Так как циклопентановый цикл является термодинамически менее устойчивым, в сравнении с циклогексановым циклом, то 1,1,3-триметициклопентан трансформируется в 1,3-диметилциклогексан (рис. 4):



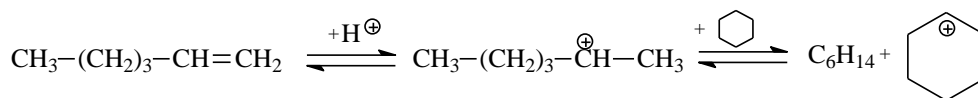
Р и с . 4 – Схема изомеризации метилциклопентана на оксиде алюминия

Последующая активация молекулы алкилциклогексана приводит к раскрытию цикла и образованию олефина (рис. 5):



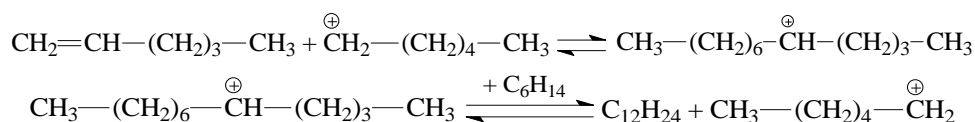
Р и с . 5 – Схема образования олефинов из циклогексана на оксиде алюминия

Образующиеся алкены способны присоединять протон к двойной связи, образуя карбокатион. Регенерация катализатора приводит к образованию алканов нормального строения (рис. 6):



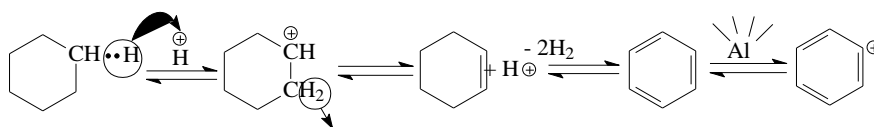
Р и с . 6 – Схема образования карбокатиона из олефинов на оксиде алюминия

Вторичное протонирование алкана приводит к образованию парафинов нормального строения, как большей, так и меньшей молекулярной массы (направление 2-6 (рис. 1)). Взаимодействие олефинов с карбокатионами влечет за собой образование алканов нормального строения с более длинной углеродной цепочкой (рис. 7):



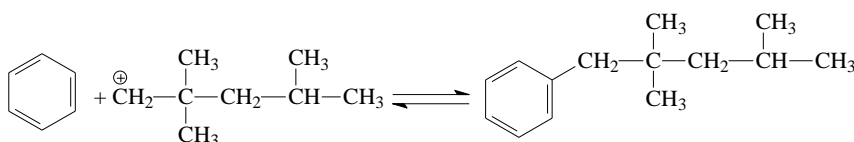
Р и с . 7 – Схема алкилирования олефина на оксиде алюминия

Каталитическое действие протона на циклогексановый цикл приводит к образованию моноядерных аренов (рис. 8):



Р и с . 8 – Схема каталитического дегидрирования циклоалканов на оксиде алюминия

Бензол в условиях кислотного катализа подвержен алкилированию по Фриделю-Крафтсу (рис. 9):



Р и с . 9 – Схема каталитического алкилирования аренов на оксиде алюминия

Повторное протонирование арена может привести к его циклизации с последующим дегидрированием (рис. 10):

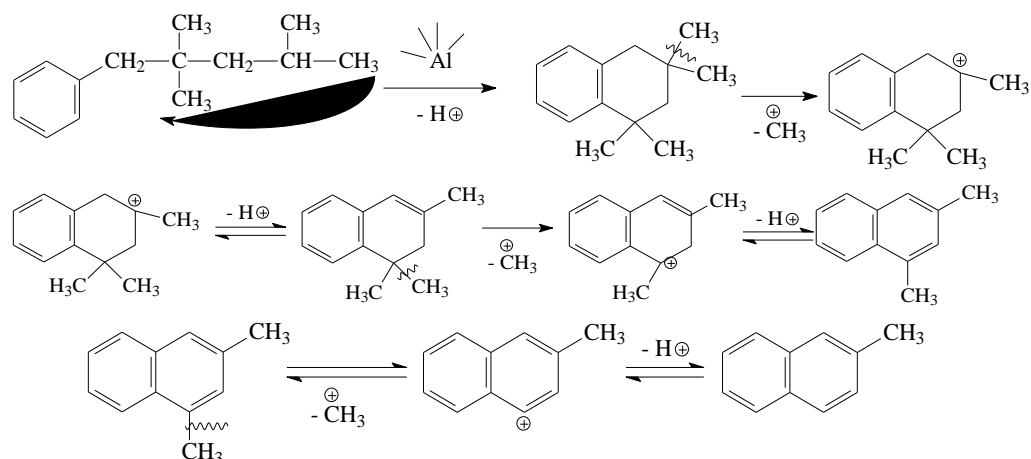


Рис. 10 – Схема каталитической дегидроциклизации алкиларенов на оксиде алюминия с образованием ди- и полиядерных аренов

Химические превращения изоалканов нефти на поверхности синтезированного на оксиде алюминия катализатора в условиях ультразвукового воздействия водно-кислых сред

Анализируя полученные данные табл. 2 и 3 о содержании основных классов углеводородных соединений в изооктане после ультразвукового воздействия водных сред в присутствии катализатора и уксусной кислоты, можно сделать вывод, что процессы деструкции практически полностью подавляются. Идет полная конденсация в ароматические структуры. Анализ представленных данных позволяет в графическом виде описать процесс схемой (рис. 11):

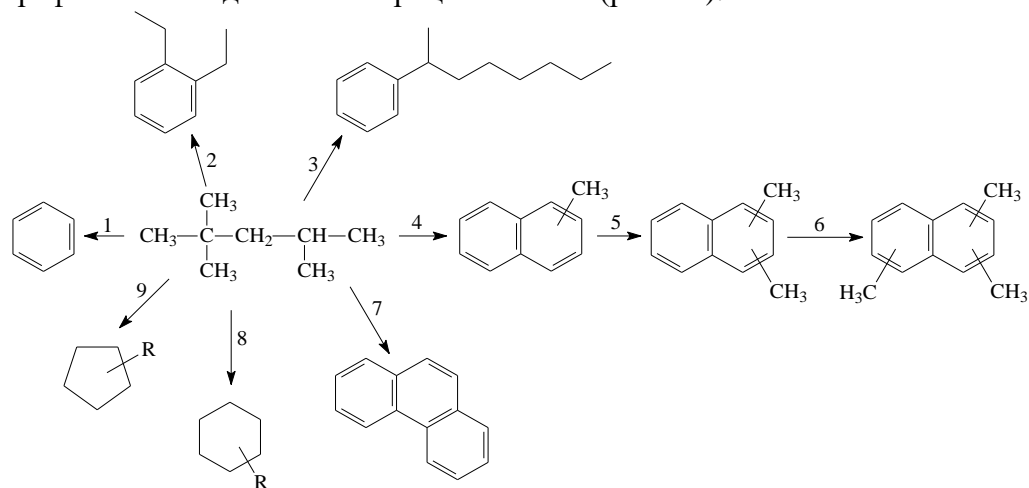
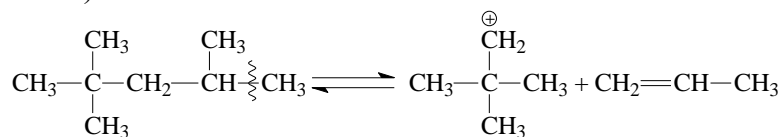
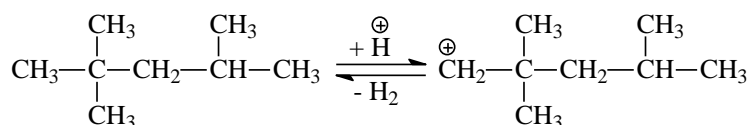


Рис. 11 – Схема основные превращения изооктана на оксиде алюминия в водно-кислых средах

Зарождение цепи в процессе ультразвукового воздействия изооктана протекает в двух направлениях. В первом случае – это связано с термодинамическим фактором (рис. 12). Во втором случае – это связано с образованием карбокатионов в процессе разрыва C–H связи (рис. 13):

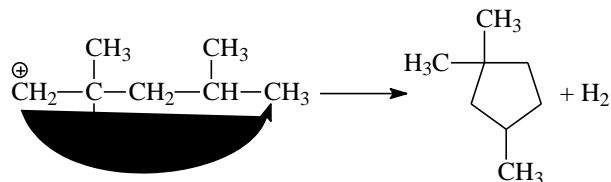


Р и с . 12 – Схема гетеролитического разрыва углерод-углеродной связи изоалкана на оксиде алюминия в водно-кислых средах

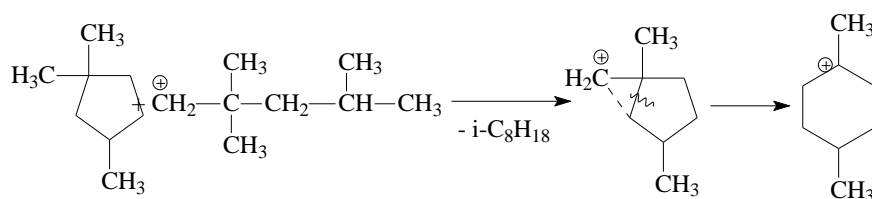


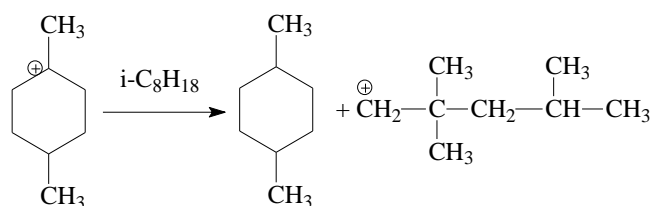
Р и с . 13 – Схема гетеролитического разрыва углерод-водородной связи изоалкана на оксиде алюминия в водно-кислых средах

Полученный первичный карбокатион, имеющий алкильную группу с длиной цепи C₅, способен к C₅-циклизации (рис. 14) с последующей изомеризацией в молекулу циклогексана (рис. 15), ввиду неустойчивого состояния циклопентадиеновых углеводородов [11, с. 209], способных к быстрой изомеризации (рис. 11, направление 8).



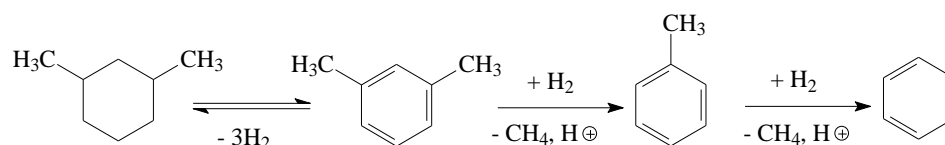
Р и с . 14 – Схема циклизации карбокатионов изоалкана на оксиде алюминия в водно-кислых средах





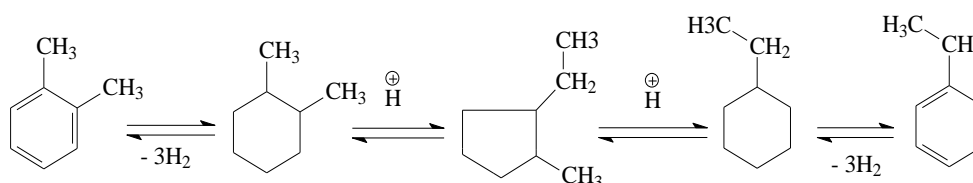
Р и с . 15 – Схема изомеризации производных метилциклопентана на оксиде алюминия в водно-кислых средах

Далее циклогексановые углеводороды дегидрируются (рис. 11, направление 1-3) с образованием ароматических структур, способных к отщеплению алкильных компонентов от бензольного ядра (рис. 16):



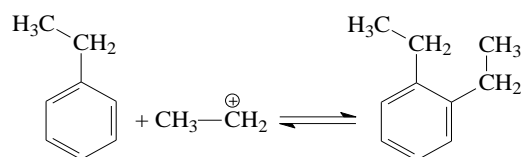
Р и с . 16 – Схема дегидрирования циклоалканов на оксиде алюминия в водно-кислых средах

Изомеризация м-ксилола в этилбензол, является одной из преобладающих реакций превращения изооктана (рис. 17):



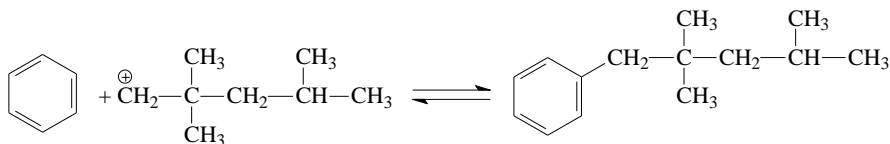
Р и с . 17 – Схема образования этилбензола на оксиде алюминия в водно-кислых средах

Под действием активного катализатора и кислоты, полученные ранее карбокатионы способны к присоединению по бензольному кольцу с образованием 1,2 – диэтилбензола (рис. 18):



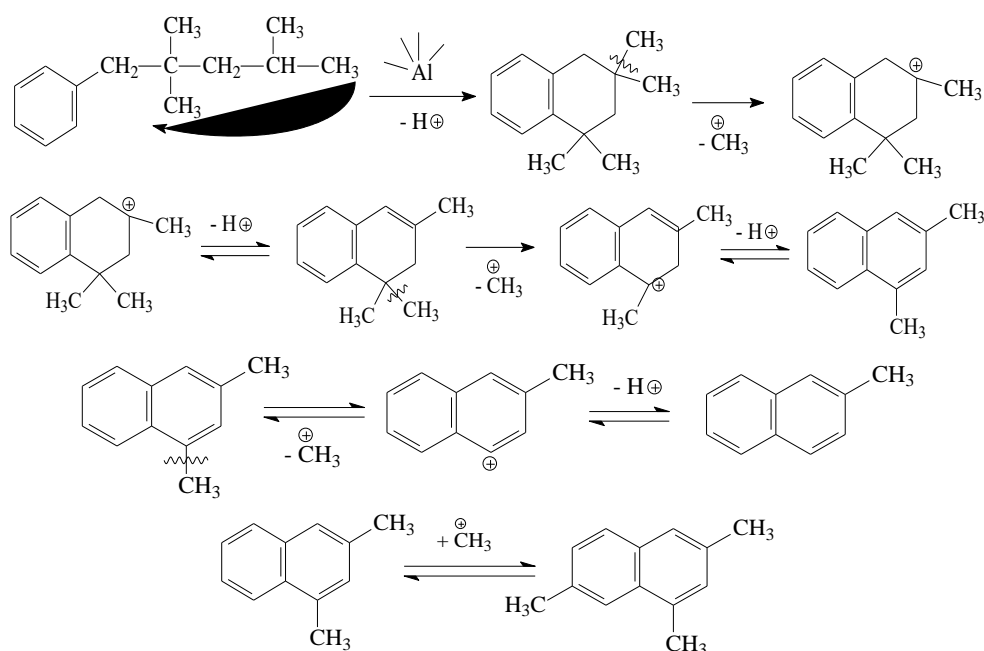
Р и с . 18 – Схема образования диэтилбензола на оксиде алюминия в водно-кислых средах

Бензол в условиях кислотного катализа подвержен алкилированию по Фриделю-Крафтсу (рис. 19):



Р и с . 19 – Схема алкилирования аренов на оксиде алюминия в водно-кислых средах

Повторное протонирование арена может привести к его циклизации с последующим дегидрированием или алкилированием (рис. 20):



Р и с . 20 – Схема образования ди- и полиядерных аренов на оксиде алюминия в водно-кислых средах

Превращение по направлению 8 (рис. 11) можно объяснить как процесс, носящий вероятностный характер и имеющий немаловажное значение, что связано с образованием сложных полиядерных структур, ухудшающих качество желаемого сырья. Данный процесс связан с присоединением свободных радикалов с большей молекулярной массой к полиядерной структуре.

Механизм получения моноядерных ароматических углеводов в процессе кавитации описывается схемой аналогичной получению нафталина из алкилпроизводных бензола.

Выводы

1. Гидродинамическое кавитационное воздействие водных сред в условиях нейтральной рН способствует интенсивному течению процессов дегидроциклизации *n*-алканов с образованием моно- и диядерных аренов и их производных.

2. Ведение процесса механохимического воздействия на поверхности оксида алюминия в области нейтральных сред водно-углеводородной эмульсии усиливает процессы деструкции, способствуя более интенсивному образованию бензола в качестве основного продукта реакции *n*-алкана.

3. Кислая реакция среды подавляет течение свободно-радикальных конденсационных превращений *n*-алканов, усиливает процессы гетеролитической деструкции *n*-алканов, способствуя интенсивному образованию алициклических углеводов с меньшей молекулярной массой.

4. Совместное действие протолитического кислотного и гетерогенного апротонного катализа приводит к термодинамической устойчивости *n*-алканов к механохимическому воздействию водных сред.

Список литературы

1. Бадамдорж Д. Изменение состава и свойств высокопарафинистых нефтей в процессах нетрадиционного воздействия (на примере нефтей Монголии) : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2008. 22 с.
2. Даваацэрэн Б., Головкин А.К. Повышение качества прямогонных бензиновых фракций высокопарафинистой монгольской нефти // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т.15. № 4. С.473-479.
3. Днепровский К. С. Механохимическое превращение углеводов нефти : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2003. 24 с.
4. Переработка нефтяных остатков в условиях механохимического воздействия / Д. В. Дудкин, М. Г. Кульков, Е. Н. Шестакова, А.А. Якубенюк, А. А. Новиков // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 34-37.
5. Превращения углеводов нефти при механохимическом воздействии / Д. В. Дудкин, М. Г. Кульков, Е. Н. Шестакова, А.А. Якубенюк, А. А. Новиков // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 2 (570). С. 39-42.
6. Изменение химического состава тяжелых нефтяных остатков при гидродинамическом кавитационном воздействии / Д. В. Дудкин, А.А. Якубенюк, А. А. Новиков, М. Г. Кульков, Ю. В. Коржов // Технологии нефти и газа. 2013. № 5 (88). С. 3-7.

7. Превращение углеводородов нефти на оксиде алюминия в условиях трибохимического воздействия / Д. В. Дудкин, М. Г. Кульков, А.А. Якубенко, А. А. Новиков // Технологии нефти и газа. 2014. № 2 (91). С. 39-45.
8. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция. М. : Химия, 1986. 288 с.
9. Роторный насос-теплогенератор: пат. 2159901 РФ, F24J3/00, F25B30/00. / А. Д. Петраков, С. Т. Санников, О. П. Яковлев. № 98115256/06 ; заявл. 07.08.98; опубл. 27.11.2000, Бюл № 33.
10. Способ получения носителя для катализатора паровой конверсии углеводородов : пат. 2017523 РФ, ВО1J37/04, ВО1J21/04. / А. П. Ильин, К. Ю. Широков, В. В. Костров, Ю. Г. Широков, Н. Н. Смирнов, В.И. Ягодкин. № 4927831/04 ; заявл. 16.04.91; опубл. 15.08.1994, Бюл № 15. 5 с.
11. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. Москва : Техника, 2004. 288 с.

Об авторах:

ДУДКИН Денис Владимирович – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Института естественных и технических наук, Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Сургутский государственный университет» *e-mail:* dvdudkin@rambler.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2397-6375>

ФЕДЯЕВА Ирина Михайловна – ведущий менеджер Регионального центра инжиниринга, Автономное учреждение Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Технопарк высоких технологий»
E-mail: fim82@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8737-8126>

ЖУРАВЛЕВА Людмила Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии Института естественных и технических наук, Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Сургутский государственный университет»,
E-mail: zhlala@yandex.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1512-4834>

**CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF ISOALKANES
ON ALUMINUM OXIDE UNDER HYDRODYNAMIC CAVITATION
ACTION OF WATER MEDIA**

D.V. Dudkin¹, I.M. Fedyaeva², L.A. Zhuravleva¹

¹Surgut state University

²Autonomous Institution of the Khanty-Mansyisk Autonomous Okrug-Yugra "High technology Park", regional engineering center

Abstract. The chemical transformations of isoalkanes in an aqueous and water-acidic environment under hydrodynamic cavitation action on aluminum oxide were studied using the example of a reference isooctane. Based on the data of gas chromatography and gas chromatography with mass spectral detection, it was found that the process on the surface of a solid catalyst leads to the formation of n-alkanes with a higher and lower molecular weight in comparison with isooctane. N-alkanes formed as a result of mechanochemical action are subject to dehydrocyclization with the formation of cycloalkanes, benzene and its alkyl derivatives, which are further transformed into condensed poly-nuclear aromatic compounds. The acidic reaction of the medium suppresses the free-radical formation of n-alkanes, increases the processes of heterolytic destruction of the formed n-alkanes, characterized by the formation of cycloalkanes.

Keywords: Mechanochemistry, sonolysis, cavitation, alkanes, gas-liquid chromatography, mass spectroscopy