

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66.094.9  
ГРНТИ 31.21.25.  
DOI 10.26456/vtchem2021.3.14

### ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРЕНОВ ПРИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ КАВИТАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ВОДНЫХ СРЕД НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Д.В. Дудкин<sup>1</sup>, И.М. Федяева<sup>2</sup>, Л.А. Журавлева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сургутский государственный университет, г. Сургут

<sup>2</sup> Технопарк высоких технологий,  
региональный центр инжиниринга г. Ханты-Мансийск

На примере эталонного бензола исследованы химические превращения аренов в водной и водно-кислой среде при гидродинамическом кавитационном воздействии на оксиде алюминия. На основе газовой хроматографии и газовой хроматографии с масс-спектральным детектированием установлено, что ведение процесса на поверхности твёрдого катализатора приводит к образованию н-алканов, алкилзамещённых производных циклогексана, алкилзамещённых моноядерных аренов и полиядерных ароматических соединений. Образующиеся соединения имеют в два-три раза большую, в сравнении с исходным ареном, молекулярную массу. Образование из арена новых классов органических соединений обусловлено интенсивным течением реакций гидрирования, алкилирования и дегидроциклизации. Кислая реакция среды подавляет течение свободно-радикального образования н-алканов.

**Ключевые слова:** арены, механохимия, сонолиз, газожидкостная хроматография.

#### Введение

Неуклонный рост мирового потребления моторных топлив на основе светлых дистиллятов нефти способствует развитию технологий термokatалитической деструкции тяжёлых нефтяных остатков, направленных на повышение конверсии сырья в моторное топливо. Громоздкость и высокие капитальные затраты технологического оформления термokatалитических процессов в нефтехимии делают актуальными работы, направленные на развитие альтернативных технологий тёмных дистиллятов нефти. Перспективным направлением исследований является привлечение методов механохимической деструкции нефтяного сырья [1, с. 34; 2, с. 39; 3, с. 3; 4, с. 39].

Известно, что при механохимическом ведении процесса происходит конкуренция конденсационных и деструктивных процессов [3, с. 7; 4, с. 45]. Наибольший практический интерес представляет

ведение механохимической активации в водных средах на алюмосиликатных катализаторах в условиях гидродинамического кавитационного воздействия. Поскольку арены наиболее склонны к образованию смолистых веществ и асфальтенов, и, в конечном итоге, нефтяного кокса в процессе термической и термокаталитической переработки нефтяных фракций [5, с. 185], исследование их превращений в условиях гидродинамического кавитационного воздействия представляет научный и практический интерес.

**Цель исследования:** изучить методами газожидкостной хроматографии и газожидкостной хроматографии с масс-детектированием общие закономерности химической трансформации аренов нефти в условиях гидродинамической кавитационной обработки углеводорода в составе водно-бензольной эмульсии на оксиде алюминия.

### Экспериментальная часть

Процесс крекинга нефти носит как свободно-радикальный, так и ионный характер, и, наряду с процессами деструкции, имеет возможность протекания реакций конденсации. Для уменьшения доли конденсационных процессов и увеличения константы диссоциации в систему вводили воду в качестве разбавляющей среды.

Под действием ультразвуковой кавитации О-Н связь в молекуле воды, подвергали гомолизу с образованием перекисных соединений [6, с.103, с.116], свободно-радикальное состояние которых инициирует процесс диссоциации алканов. Для того, чтобы сместить равновесие в сторону продуктов реакции, крекинг проводили в условиях непрерывной перегонки, по аналогии с перегонкой с водяным паром.

Для этого, эмульсию воды и бензола (при объёмном соотношении компонентов: 1800 мл и 200 мл соответственно), помещали в кавитатор конструкции Петракова А.Д. [7] и обрабатывали ультразвуком в течении 10 мин. Общий объем перерабатываемой смеси составлял 2 л.

Далее, для ослабления процесса конденсации и усиления процесса деструкции, в работе дополнительно был выполнен опыт с использованием синтезированного катализатора  $\alpha$ -оксида алюминия сферической формы, спечённого с глинозёмом [8].

Также было выполнено два опыта с подкислением водной-бензольной эмульсии уксусной кислотой, взятой в объёме 1,14 мл; как в присутствии, так и отсутствии оксида алюминия.

Количественное определение содержания углеводородов в полученных образцах проводили с использованием аналитического оборудования: газового хроматографа Clarus 500 фирмы PerkinElmer с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). При исследованиях на данном хроматографе использована капиллярная аналитическая

колонок длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и неподвижной фазой Elite – 1 (толщина пленки 0,25 мкм).

Условия ГХ-ПВД анализа: программирование температуры термостата колонок от 40°C, продолжительность термостатирования 5 мин, затем нагрев со скоростью 5°C/мин до 310°C и выдержка конечной температуры – 10 мин. Газ-носитель – азот. Температура инжектора (узла ввода пробы) 220°C, детектора – 300°C. Программа сбора и обработки данных TotalChrom.

Идентификацию пиков n-алканов проводили по относительным временам удерживания и последовательности выхода гомологов на хроматограмме относительно стандарта n-додекана и изопреноидов: пристана и фитана.

Определение процентного содержания углеводорода от общей массы парафинов проводили методом внешнего стандарта по градуировочным графикам.

Количественное определение содержания прочих полученных продуктов реакции проводили с использованием газового хроматографа с масс-детектированием (ГХ-МС) на хромато-масс-спектрометре Clarus 500/Turbomass-Gold, снабжённом 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 на протяжении 5 минут, 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 ГХ – МС 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. 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.

Таблица 1  
Основные характеристические ионы, используемые для идентификации углеводов

Характеристические ионы, m/z	Наименование углеводов
55, 69, 83	нафтены
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

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

Использованный катализатор был получен на основе патента РФ [8] смешением оксида алюминия, содержащего 20–80%  $\alpha$ -оксида алюминия с порошкообразным алюминием, суспензированием в воде в присутствии поливинилового спирта, формованием, сушкой и прокаливанием.

Данный способ был дополнен следующими изменениями. Прокаливанием гидроксида алюминия при 1000°C получали оксид алюминия с содержанием фазы  $\alpha$  –  $Al_2O_3$ . 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 емкость 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 катализатор имеет две важные характеристики: активность и механическая прочность.

**Результаты исследования**

Полученные продукты воздействия подвергли исследованию методом ГЖХ и ГХ-МС (таблицы 2 и 3).

Таблица 2

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

Н-алканы	Массовое содержание, %		
	в воде	влияние катализатора	влияние катализатора и CH <sub>3</sub> COOH
C5	-	0,0852	-
C6	-	3,6743	-
C7	0,3754	0,0037	3,0707
C8	-	0,0001	-
C9	0,0048	0,0011	0,0009
C10	0,0031	0,8063	0,4218
C11	0,0005	0,0031	0,0015
C12	0,0005	0,0080	0,0016
C13	0,0214	0,7898	0,0321
C14	0,0114	0,2087	0,0222
C15	0,0026	0,0567	0,0052
C16	0,0018	0,0275	0,0046
C17	0,0015	0,0140	0,0031
pristan	0,0009	0,0104	0,0023
C18	0,0016	0,0070	0,0033
phytan	0,0008	0,0044	0,0015
C19	0,0015	0,0044	0,0034
C20	0,0012	0,0027	0,0030
C21	0,0011	0,0021	0,0022
C22	0,0013	0,0023	0,0035
C23	0,0008	0,0018	0,0022
C24	0,0008	0,0019	0,0022
C25	0,0006	0,0032	0,0026
C26	0,0006	0,0014	0,0017
C27	0,0004	0,0018	0,0014
C28	0,0007	0,0016	0,0013
C29	0,0003	0,0010	0,0008
C30	0,0002	0,0007	0,0009
C31	0,0001	0,0005	0,0005
C32	0,0001	0,0006	0,0003
C33	-	0,0007	0,0003
C34	-	0,0003	-
Сумма	0,4360	5,7380	0,3597

Таблица 3

Содержание основных классов углеводородов в бензоле 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 $\text{CH}_3\text{COOH}$
Моноядерные	92,60750	92,61743	99,40018
Бензол	92,39050	92,33610	99,26090
Диядерные	0,23666	1,95773	0,26200
Полиядерные	0,11036	–	0,06885
Циклоалканы	0,00565	1,10110	0,01542

### Химические превращения бензола на поверхности алюмосиликатного катализатора в условиях ультразвукового воздействия водно-кислых сред

Анализ данных ГЖХ и ГХ-МС превращений бензола в условиях воздействия ультразвука и синтезированного на оксиде алюминия катализатора (таблицы 2 и 3) позволяют заключить, что основные превращения бензола на поверхности оксида алюминия направлены в сторону конденсации ароматических колец и образования *n*-алканов с длиной углеродной цепи  $\text{C}_6\text{-C}_{15}$  (рис. 1).

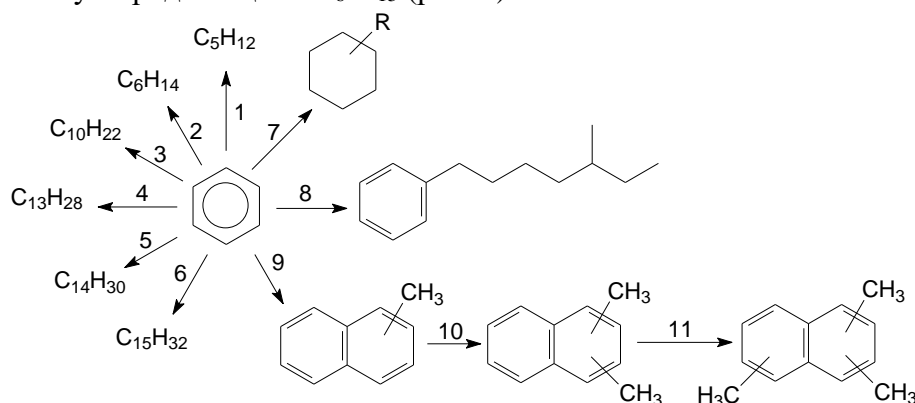
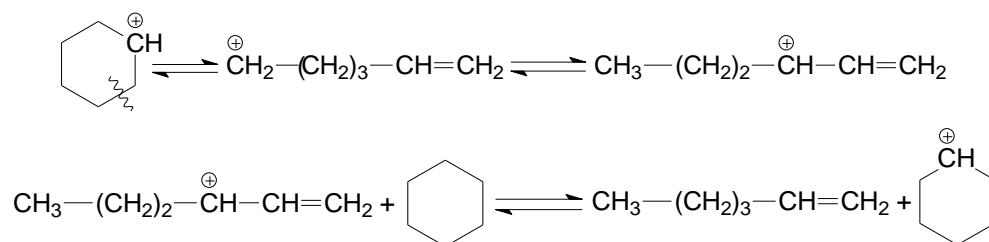


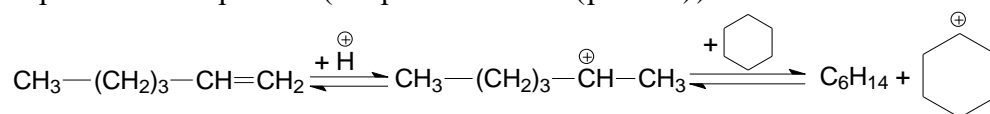
Рис. 1. Схема основных превращений бензола

При этом следует подчеркнуть, что интенсивность течения конденсационных превращений, сопряжённых с образованием конденсированных полиядерных ароматических соединений (направление 9) являются затруднёнными в протекании. При этом более интенсивно протекают гидролитические превращения, связанные с образованием циклоалканов (направление 7) и *n*-алканов (направления 1-6). Наиболее интенсивно, по мнению авторов, в присутствии катализатора происходит раскрытие нафтенового цикла, образование гексен-1 (рис. 2).



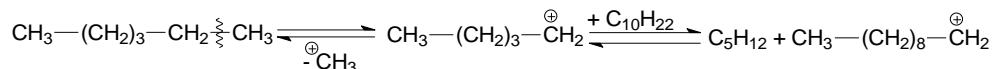
Р и с . 2 . Схема образования олефинов на поверхности катализатора

Образующийся олефин способен присоединять протон по двойной связи, образуя при этом карбокатион (рис. 3). Источником протонов являются кислые ОН-группы на поверхности катализатора. Регенерация катализатора или реакция с образующимися в ходе гидрирования циклоалканами приводит к образованию алканов нормального строения (направление 1-6 (рис. 1)).



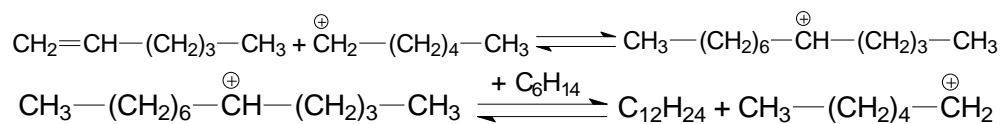
Р и с . 3 . Схема образования алканов нормального строения

Возможность возникновения пентана (табл. 2) объясняется термическим крекингом образующегося n-алкана, связанного с разрывом углерод-углеродной связи (рис. 4).



Р и с . 4 . Схема образования n-алканов с меньшей молекулярной массой

Взаимодействие алкена и с алкильным карбокатионом приводит к образованию алкана с большей молекулярной массой (рис. 5).



Р и с . 5 . Схема образования n-алканов с большей молекулярной массой

Алкилирование ароматических углеводородов, находящее объяснение с позиции алкилирования по Фриделю-Крафтсу, сопровождается их последующей дегидроциклизацией на кислотном центре катализатора (рис. б), приводит к образованию заметной доли алкилзамещенных нафталина (направление 9-11 (рис. 1)).

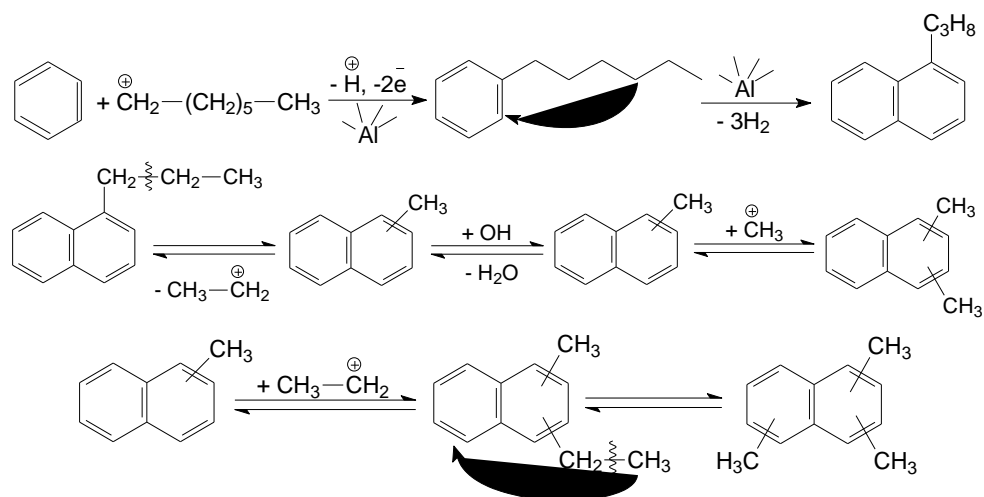


Рис. 6. Схема образования нафталина и его производных

### Химические превращения парафиновых углеводородов на поверхности алюмосиликатного катализатора в условиях ультразвукового воздействия водно-кислых сред

Исходя из полученных данных таблиц 2 и 3, можно заключить, что процессы деструкции и конденсации протекают в равной степени. Анализ представленных данных позволяет в графическом виде описать процесс схемой основных направлений механохимической трансформации бензола (рис. 7).

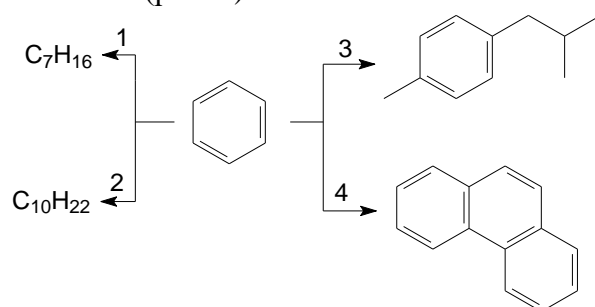
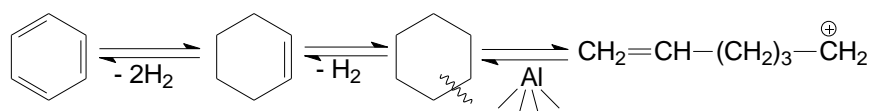


Рис. 7. Схема основных превращения бензола

Совместное действие синтезированного на оксиде алюминия катализатора и уксусной кислоты приводит к активации двух активных центров: кислотного и протонного активного центра носителя. На этих активных центрах углеводороды подвергаются глубоким превращениям, что подтверждается ниже указанной схемой превращений бензола в гексен-1 (рис. 8).

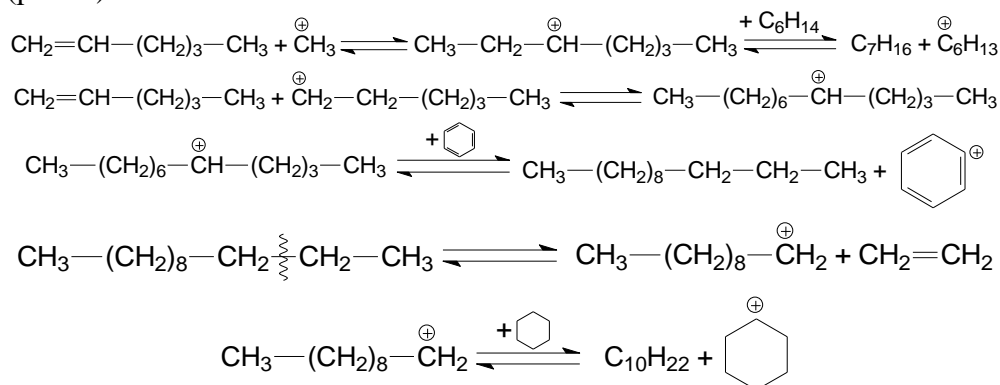




Р и с . 8 . Схема образования алициклических углеводородов

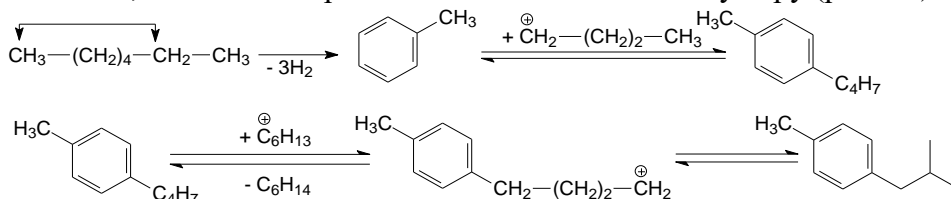
На кислотных центрах катализатора молекулы алкена адсорбируется, присоединяя протон, и превращается в молекулу n-алкана (гексан).

Наличие n-алканов с большей длиной цепи (направление 1-2 (рис.7)) может быть объяснено протеканием следующих превращений (рис. 9):



Р и с . 9 . Схема образования с большей молекулярной массой

В процессе дегидроциклизации алканов образуются алкилзамещенные ароматические углеводороды, которые в последующем способны, как к реакциям изомеризации на активных центрах катализатора, так и к взаимодействию со свободным радикалом, способным присоединиться к бензольному ядру (рис. 10):



Р и с . 10 . Схема образования алкилзамещённых аренов

При дегидроциклизации декана и более старших гомологов парафинового ряда, наряду с алкилбензолом, образуется нафталин, который имея алкильную группу, также может подвергаться дегидроциклизации с образованием сложных ароматических структур (рис. 11).

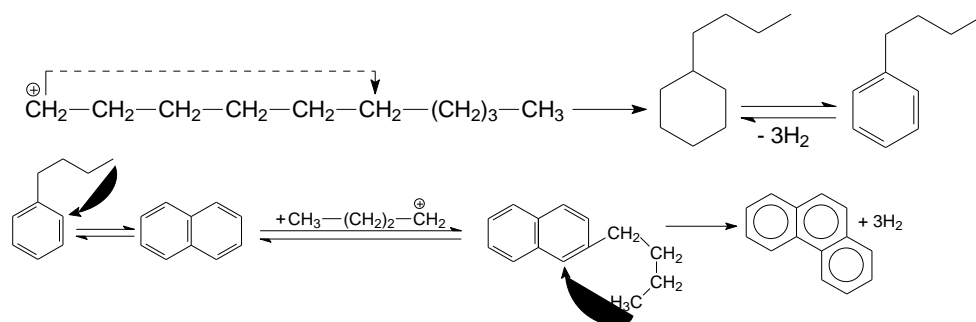


Рис. 11. Схема образования конденсированных полиядерных ароматических соединений

Конденсация ароматических колец приводит к нежелательным реакциям образования высокомолекулярных ароматических соединений.

### Выводы

- 1) Гидродинамическое кавитационное воздействие водных сред на поверхности катализатора усиливает процессы трансформации аренов в n-алканы, имеющих в своём составе в 2-3 раза большее число атомов углерода.
- 2) Протонные кислоты подавляют образование n-алканов из аренов на поверхности катализатора на основе оксида алюминия при гидродинамической кавитационной обработки аренов в водных средах.
- 3) Основными реакциями аренов на поверхности катализатора являются гидрирование, алкилирование и дегидроциклизация.

### Список литературы

1. Дудкин Д.В., Кульков М.Г., Шестакова Е.Н., Якубенко А.А., Новиков А.А. Переработка нефтяных остатков в условиях механохимического воздействия // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 34-37.
2. Дудкин Д.В., Кульков М.Г., Шестакова Е.Н., Якубенко А.А., Новиков А.А. Превращения углеводородов нефти при механохимическом воздействии // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 2 (570). С. 39-42.
3. Дудкин Д.В., Якубенко А.А., Новиков А.А., Кульков М.Г., Коржов Ю.В. Изменение химического состава тяжелых нефтяных остатков при гидродинамическом кавитационном воздействии // Технологии нефти и газа. 2013. № 5 (88). С. 3-7.
4. Дудкин Д.В., Кульков М.Г., Якубенко А.А., Новиков А.А. Превращение углеводородов нефти на оксиде алюминия в условиях трибохимического воздействия // Технологии нефти и газа. 2014. № 2 (91). С. 39-45.
5. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. М.: Техника, 2004. 288 с.

6. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция. М. : Химия, 1986. 288 с.
7. 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.
8. Пат. 2017523 Российская федерация, ВО1J37/04, ВО1J21/04. Способ получения носителя для катализатора паровой конверсии углеводородов / Ильин А. П. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Ивановский химико-технологический институт. № 4927831/04 ; заявл. 16.04.1991 ; опубл. 15.08.1994. Бюл№ 15.

*Об авторах:*

ДУДКИН Денис Владимирович – старший преподаватель, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Института естественных и технических наук, Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Сургутский государственный университет» , г. Сургут, пр. Ленина, 1, e-mail: [dvdudkin@rambler.ru](mailto: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», г. Ханты-Мансийск, ул. Студенческая, д. 27. e-mail: [fim82@mail.ru](mailto: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», г. Сургут, пр. Ленина, 1, e-mail: [zhlala@yandex.ru](mailto:zhlala@yandex.ru) ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1512-4834>

**CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF ARENES UNDER  
HYDRODYNAMIC CAVITATION ACTION OF AQUEOUS MEDIA  
ON ALUMINUM OXIDE**

**D.V. Dudkin<sup>1</sup>, I.M. Fedyaeva<sup>2</sup>, L.A. Zhuravleva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Surgut State University, Surgut

<sup>2</sup> Autonomous institution “High Technology Park of Ugra”,  
regional engineering center, Khanta-Mansiysk

Using the example of reference benzene, the chemical transformations of arenes in an aqueous and aqueous-acid medium under hydrodynamic cavitation action on aluminum oxide are studied. Based on gas chromatography and gas chromatography with mass spectral detection, it was found that conducting the process on the surface of a solid catalyst leads to the formation of n-alkanes, alkyl-substituted cyclohexane derivatives, alkyl-substituted mononuclear arenes and polynuclear aromatic compounds. The resulting compounds have two to three times the molecular weight compared to the initial arene. The formation of new classes of organic compounds from arenes is due to the intensive course of hydrogenation, alkylation and dehydrocyclization reactions. The acidic reaction of the medium suppresses the process of free radical formation of n-alkanes.

**Keywords:** *arenas, mechanochemistry, sonolysis, gas-liquid chromatography.*