

УДК 537.924

МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ГЕПТАНА И ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ В СВЧ РАЗРЯДЕ

© 2019 г. Е. С. Бобкова^{а, *}, О. А. Стоколос^а, А. Р. Гарифуллин^а

^аРГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
119991, Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, Россия

*E-mail: lenabobkova777@gmail.com

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 20.02.2019 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Предложен механизм деструкции и образования продуктов плазмохимического превращения *n*-гептана в результате обработки его СВЧ разрядом. В работе представлены химические реакции с образованием реакционноспособных частиц – свободных радикалов, которые образуют низкомолекулярные углеводороды, а также полиароматические структуры. Исследован состав продуктов газовой, жидкой и твердой фазы с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа осадка, полученного выпариванием жидкой фазы после обработки *n*-гептана.

Ключевые слова: СВЧ разряд, гептан, обработка жидких углеводородов, механизм образования продуктов в плазме

DOI: 10.1134/S002311931904003X

ВВЕДЕНИЕ

Технологии, основанные на применении низкотемпературной плазмы, находят широкое применение в разных отраслях техники и промышленности: нефтехимии, металлургии, материаловедении, микроэлектронике, медицине и продолжают активно развиваться. Применение методов нетермической активации химических реакций позволяет интенсивнее воздействовать на молекулы за счет возбуждения внутренних степеней свободы. Поэтому становится возможным протекание реакций, которые невозможно или затруднительно осуществить с использованием термических или термокаталитических методов [1]. Интерес исследователей к применению электрических разрядов для стимулирования химических реакций в жидких средах обусловлен высокой скоростью образования продуктов и большой эффективностью физико-химических процессов при протекании плазмохимических реакций. Большую скорость можно объяснить тем, что плазма создается в газовом пузыре внутри жидкости, поверхность которого находится вблизи высокотемпературной зоны [2]. За счет этого обеспечивается высокая скорость поступления молекул жидкости в мини-реактор, какovým является пузырь с плазмой. В результате интенсивного поступления молекул с поверхности жидкости в плазму возникают высокие концентрации активных частиц (радикалов, возбужденных атомов, заряженных частиц), участвующих в плазмохимических процессах.

В настоящее время для получения плазмы используются практически все типы электрических разрядов, в том числе и СВЧ разряды. Однако именно применение СВЧ разряда для проведения плазмохимических реакций в жидких средах является крайне мало исследованной темой. Еще менее исследованы механизмы трансформации жидких углеводородов. Основное количество публикаций по исследованию продуктов трансформации водных растворов органических соединений под действием диэлектрического барьерного разряда и разряда постоянного тока, имеет экологическую направленность [3–5]. Исследованию превращений жидких алканов посвящено мало исследований. В числе описанных в литературе: гексан [6], гептан [7, 8], алканы $n\text{-C}_5\text{--C}_8$ и циклогексан [9], додекан [10]. В связи с этим представляется актуальным описание возможного механизма превращения *n*-гептана в СВЧ разряде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, используемые в данной работе, были получены на установке с коаксиальным вводом СВЧ поля в реакционную камеру [11]. В результате воздействия разряда на *n*-гептан образуются твердые, жидкие и газообразные продукты. В твердых продуктах обнаружен аморфный углерод и поврежденный графен. В составе газовой фазы содержится около 98% во-

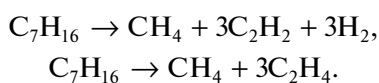
Таблица 1. Результаты хромато-масс-спектрологии осадка полученного выпариванием жидкой фазы после обработки н-гептана

| Время выхода, мин | Концентрация, % | Компонент |
|-------------------|-----------------|--|
| 5.70 | 0.48 | C ₁₀ H ₈ |
| 6.36 | 10.16 | Нафталин (C ₁₀ H ₈) |
| 13.17 | 0.50 | Бифенил (C ₁₂ H ₁₀) |
| 14.03 | 0.40 | C ₁₂ H ₁₀ |
| 14.73 | 0.44 | Аценафтен (C ₁₂ H ₁₀) |
| 15.14 | 31.23 | Аценафтилен (C ₁₂ H ₈) |
| 23.35 | 0.31 | C ₁₄ H ₁₀ |
| 24.67 | 1.31 | C ₁₄ H ₁₀ |
| 26.70 | 10.77 | Фенантрен (C ₁₄ H ₁₀) |
| 27.11 | 5.39 | Антрацен (C ₁₄ H ₁₀) |
| 33.22 | 0.15 | Фенилнафталин (C ₁₀ H ₇ -C ₆ H ₅) |
| 33.56 | 15.47 | Диоктилфталат (C ₆ H ₄ (COOC ₈ H ₁₇) ₂) |
| 35.38 | 7.41 | Флуорантен (C ₁₆ H ₁₀) |
| 36.13 | 3.60 | Пирен (C ₁₆ H ₁₀) |
| 36.77 | 11.98 | Дибензопентален (C ₁₆ H ₁₀) |
| 44.80 | 0.12 | C ₁₈ H ₁₀ |
| 47.02 | 0.32 | C ₁₈ H ₁₂ |

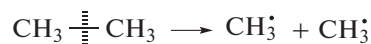
дорода и ацетилен. Продукты жидкой фазы, определенные в результате проведения хромато-масс-спектрометрического анализа осадка, полученного выпариванием жидкой фазы, представлены в табл. 1.

Это по большей части би- и полиароматические соединения, которые, возможно, являются прекурсорами сажеобразования.

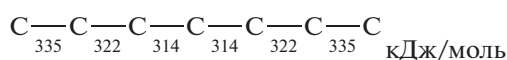
При воздействии СВЧ разряда на н-гептан, протекают две конкурирующие реакции – дегидрирование и расщепление (крекинг), примерно в равной степени:



Механизм протекающей реакции расщепления – радикально-цепной, при этом связи в молекуле н-гептана разрываются гомолитически:

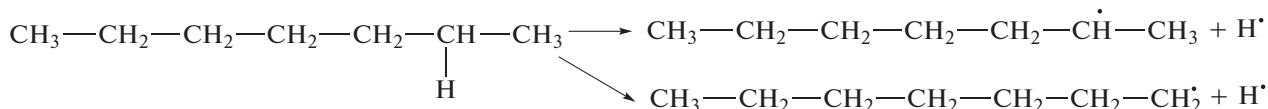
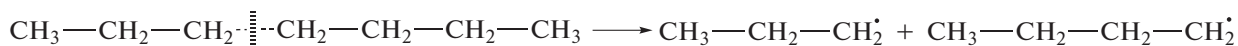


Место разрыва в молекуле определяется энергией диссоциации связи, причем при умеренной температуре разрыв происходит ближе к середине молекулы, т.е. по наиболее слабым связям:

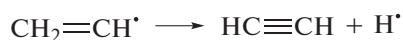
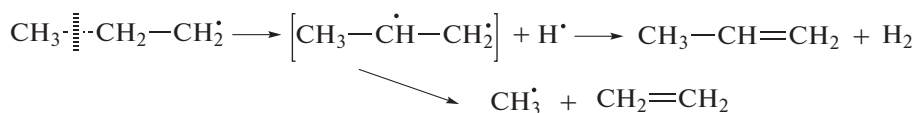


Расщепление протекает через следующие стадии:

А. Зарождение цепи.

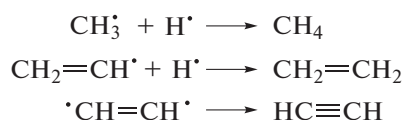


Б. Развитие цепи. Образовавшиеся радикалы с числом атомов углерода C₃ и более, мгновенно распадаются под действием разряда. Происходит гомолитический разрыв связи C–C и C–H, находящейся в β-положении по отношению к углероду, несущему неспаренный электрон.



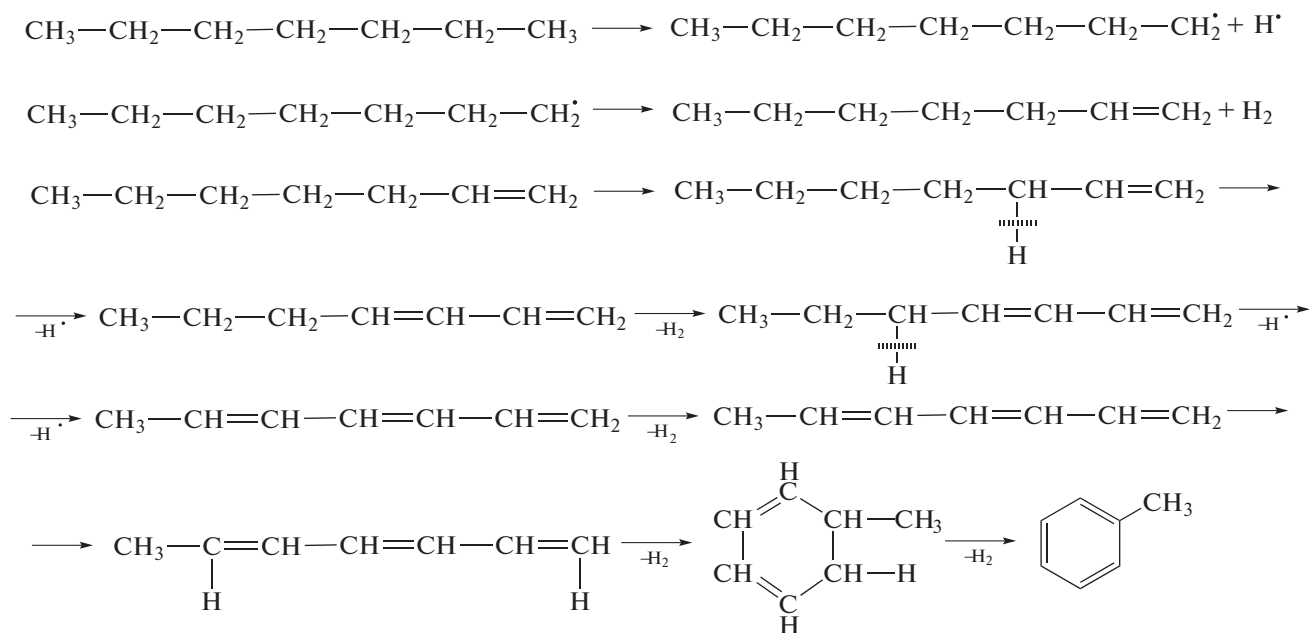
Образование ацетилена возможно в двух случаях: при пиролизе метана и при дегидрировании винильного радикала, в обоих случаях идет отщепление водород-радикала.

В. Обрыв цепи. Концентрация радикалов в системе по мере протекания реакций расщепления увеличивается и возрастает вероятность их столкновения друг с другом. В результате в стадии обрыва цепи происходит накопление низкомолекулярных молекул-продуктов.



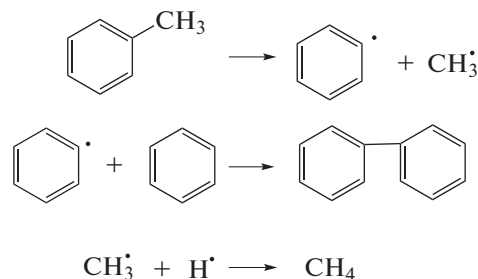
Последовательное расщепление связей С–Н в молекуле н-гептана, находящейся в β -положении, приводит к образованию непредельных органических структур, которые вступают в реакцию циклизации. Практически все этапы рас-

щепления сопровождаются образованием водород-радикала, который в последующем образует молекулярный водород, доля которого в продуктах газовой фазы преобладает и составляет 93.5 об. %.



В продуктах плазмохимической конверсии н-гептана образуется много полиароматических углеводородов. Образование высокомолекулярных полиароматических соединений схоже с реакцией коксования, в которой под воздействием инициаторов образования радикалов происходит конденсация ароматических углеводородов. Предварительно из алифатической структуры происходит образование нафтенового цикла с последующим дегидрированием и образованием ароматической структуры.

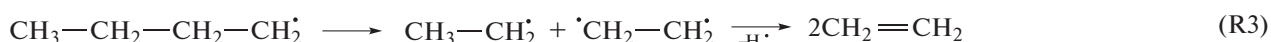
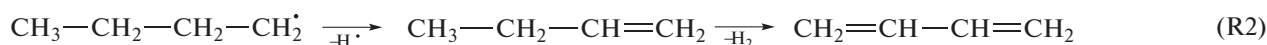
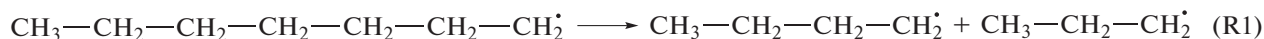
Механизм образования полиароматических углеводородов основан на реакции поликонденсации протекающей по радикально-цепному механизму.



Расщепление С–Н связи в исходном гептане возможен у первичного атома, что приводит к образованию первичного карборадикала, с последующим расщеплением по β -С–С-связи и образованием низкомолекулярных радикалов $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot$ и

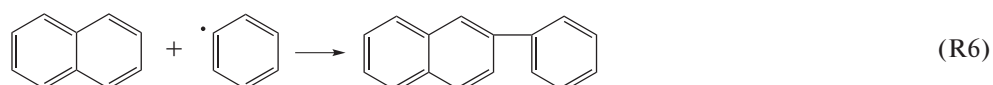
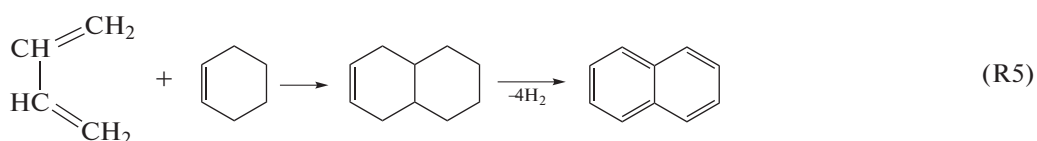
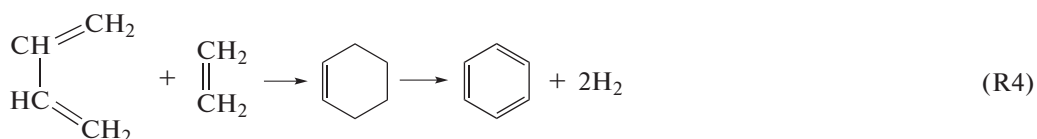
$C_3H_7\cdot$ (R1). Бутил $C_4H_9\cdot$ стабилизируется за счет дегидрирования по β -C—H-связи с образованием бутадиена (R2). Одновременно бутил $C_4H_9\cdot$ под-

вергается расщеплению на этил-радикал $C_2H_5\cdot$ и этил-бирадикал $\cdot C_2H_4\cdot$, при отщеплении водород-радикала образуется этилен (R3).



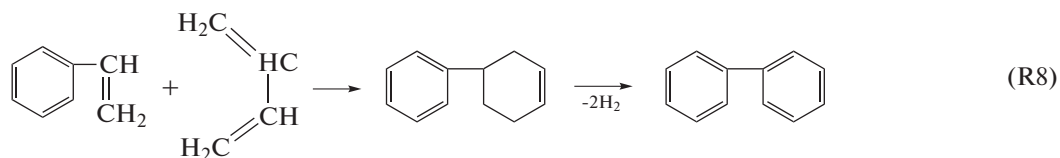
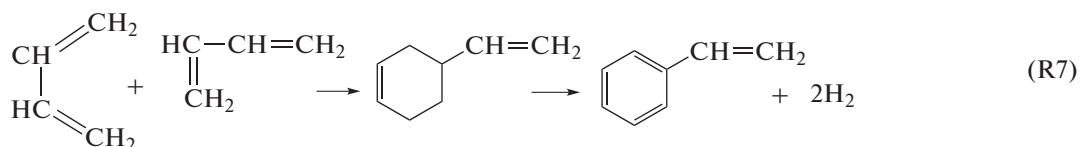
Образующиеся в реакциях (R2) и (R3) бутадиен и этилен способны вступать в превращение по схеме диенового синтеза с образованием циклогексена. В тех же условия в циклогексене под действием СВЧ разряда происходит отщепление водорода по β -C—H-связи, что приводит к образованию арома-

тического углеводорода бензола (R4). Одновременно бутадиен и циклогексен в качестве диенофила образуют декалин, при последующем дегидрировании — нафталин (R5). Таким образом, происходит поликонденсация ароматических структур и образование β -фенилнафталина (R6).

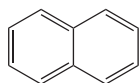


Реакцией диенового синтеза можно представить и получение бифенила, через промежуточные продукты 4-винилциклогексена и стирола (R7). Стирол, являясь

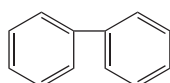
также диенофилом, с бутадиеном продолжает диеновый синтез с получением циклогексен-3-илбензола, с последующим дегидрированием до бифенила (R8).



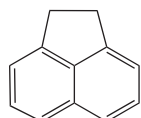
По типу реакции поликонденсации образуется основная часть обнаруженных полиароматических структур: бициклических – нафталин, дифенил; трициклических – аценафтен, аценафтилен, фенантрен, антрацен.



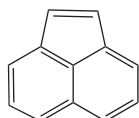
нафталин



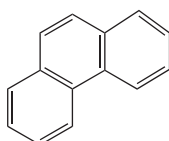
дифенил



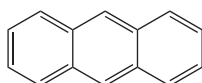
аценафтен



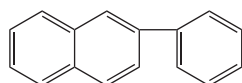
аценафтилен



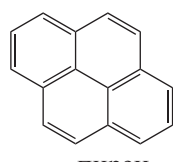
фенантрен



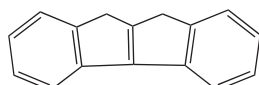
антрацен



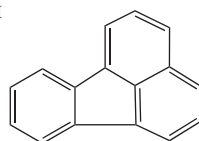
фенилнафталин



пирен



дибензопентален



флуорантен

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлена последовательная схема трансформации n-гептана под действием СВЧ разряда в продукты. Стоит отметить, что

данная работа описывает первый цикл экспериментов по изучению воздействия СВЧ разряда на углеводороды, и в дальнейшем, опираясь на результаты этой работы, можно произвести поиск новых областей использования СВЧ разряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fridman A.* // Plasma Chemistry. New York, Cambridge University Press, 2008.
2. *Lebedev Y.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L., Averin K.A.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. V. 36. № 2. P. 535.
3. *Bobkova E.S., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. № 1. P. 133.
4. *Бобкова Е.С., Борзова А.А., Шишкина А.И., Рыбкин В.В.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 5. С. 419.
5. *Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Y., Kvirkova E.Y., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. № 1. P. 123.
6. *Föglein K.A., Babievskaya I., Szabó P.T., Szépvölgyi J.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2003. V. 23. № 2. P. 233.
7. *Лебедев А.Ю., Татаринев А.В., Эпштейн И.Л.* // Прикладная физика. 2016. № 3. С. 11.
8. *Epstein I.L., Lebedev Y.A., Tatarinov A.V., Bilera I.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 214007.
9. *Кудряшов С.В.* // Превращения углеводородов различных классов в барьерном разряде / Дис. на соискание ученой степени докт. хим. наук. Томск. 2016.
10. *Prantsidou M., Whitehead J.C.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. № 1. P. 159.
11. *Лебедев А.Ю., Аверин К.А., Борисов Р.С., Гарифуллин А.Р., Бобкова Е.С., Куркин Т.С.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 5. С. 306.
12. *Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И.* // Письма в Журнал технической физики. 1998. Т. 24. № 19. С. 40.
13. *Рябов В.Д.* // Химия нефти и газа. Учебное пособие / Инфра-М, Форум. 2018. 335 с.