

**В.П. Губанов, С.Д. Коровин, В.А. Кувшинов, В.М. Орловский,  
Ю.В. Савиных, А.С. Степченко**

## **СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОТОКОМ ЭЛЕКТРОНОВ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ**

Экспериментально исследованы процессы окисления и изомеризации жидких нормальных алканов  $C_5$ – $C_8$  при облучении пучком электронов длительностью 4 нс, энергией в максимуме 140 кэВ в воздушной среде и среде инертных газов. Приводятся данные о радиационно-химическом выходе процессов окисления и изомеризации *n*-алканов  $C_5$ ,  $C_6$  и  $C_8$ .

Исследования процессов структурного изменения углеводородов под действием радиационного излучения важны для понимания экологических проблем атмосферной химии. Кроме того, процессы окисления и превращения жидких углеводородов в более разветвленные структуры играют значительную роль в современных плазмохимических технологиях переработки углеводородного сырья.

Использование сильноточного потока электронов с энергией порядка 150 кэВ позволяет эффективно инициировать химические реакции в жидких углеводородах. В этом случае пробег электронов в жидких *n*-алканах невелик и составляет примерно 0,5 мм, тем не менее высокая плотность потока электронов, взаимодействие с газовой средой через развитую поверхность и возможность повторения процесса с высокой частотой следования импульсов позволяют целенаправленно конвертировать жидкие углеводороды.

В наших экспериментах по облучению использовался малогабаритный генератор наносекундных импульсов [1], позволяющий формировать импульсы напряжения 300 кВ, длительностью 4 нс и частотой повторения 1–200 Гц. Импульс напряжения подавался на вакуумный диод. Ускоряющая область вакуумного диода образовывалась плоским анодом (корпус диода) и катодом, работающим в режиме взрывной эмиссии. Катод был выполнен из полос медной фольги, наклеенной на диэлектрик. Использование контакта металл–диэлектрик позволяет снизить напряженность электрического поля на катоде, необходимую для инициирования взрывной эмиссии, и увеличить число вclusions для катода до  $10^7$ – $10^8$  импульсов. Для вывода ускоренных электронов из вакуумного диода использовалось выходное окно, состоящее из системы отверстий, закрытых алюмобериллиевой фольгой толщиной 45 мкм. Ускоритель позволял формировать за фольгой поток электронов на площади порядка  $10\text{ см}^2$  плотностью  $65\text{ А/см}^2$  и длительностью 4 нс. Энергетические характеристики потока электронов, выведенного из вакуумного диода, измерялись методом фольг [2]. Распределение по энергиям имеет вид, характерный для ускорителя такого типа с максимумом при 140 кэВ. Суммарная энергия электронов, измеренная с помощью калориметра ИМО-2 и рассчитанная из распределения электронов по энергиям, достаточно хорошо совпадала и составляла 0,2 Дж за импульс.

Исследуемая жидкость (*n*-алканы  $C_5$ ,  $C_6$  и  $C_8$ ) объемом 2 мл облучалась в кювете из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40 мм и глубиной 15 мм. Кювета позволяла проводить облучение в стационарном режиме либо в режиме протока жидкости. В стационарном режиме облучения кювета могла вакуумироваться и заполняться инертным газом давлением до 10 атм. Облучение проводилось в воздушной среде и среде инертных газов.

Диффузия кислорода в жидких *n*-алканах зависит от вязкости и может происходить для слоя 0,3–0,5 мм при атмосферном давлении в течение 10 с. Для сокращения этого времени концентрация кислорода в поверхностном слое увеличивалась за счет давления воздуха либо продувкой воздуха через жидкость. Кроме того, за счет выделения тепла при облучении слоя жидкости импульсным потоком электронов в наших экспериментах формировалась развитая поверхность, аналогично кипящей жидкости, что также способствовало обогащению жидкости кислородом.

Таблица 1

Гептан, доза $2,8 \cdot 10^{21}$ эВ/г Среда – 1 атм аргона		Октан, доза $2,7 \cdot 10^{21}$ эВ/г Среда – 1 атм аргона	
Продукт	G, мол./100 эВ	Продукт	G, мол./100 эВ
$\Sigma i-C_6$	0,8	$C_n < C_8$	4,3
$\Sigma i-C_8$	1,7	$\Sigma i-C_9$	6,5
$\Sigma i-C_9$	0,9	$n-C_9$	0,5
$n-C_9$	<0,1	$\Sigma i-C_{10}$	1,9
$\Sigma i-C_{10}$	0,7	$n-C_{10}$	0,5
$n-C_{10}$	<0,1	$\Sigma i-C_{12}$	1,8
$C_{12:1}$	<0,1	$n-C_{12}$	0,4
$\Sigma i-C_{12}$	2,7	$\Sigma i-C_{14}$	1,4
$n-C_{12}$	0,3	$n-C_{14}$	1,2
		$C_{16:1}$	0,4
		$\Sigma i-C_{16}$	14,6
		$n-C_{16}$	0,7

Анализ стабильных продуктов, полученных в процессе облучения углеводородов, проводился газохроматографическим методом: колонка капиллярная длиной 25 м и диаметром 0,2 мм с привитой фазой ПЭГ–20М, деление потока 1:100, газ-носитель гелий, объем пробы 0,8 мкл, детектор ПИД. Компьютерная идентификация пиков и количественная обработка результатов проводились с использованием программы «ЭКОХРОМ» (СКБ ИОХ РАН, Москва). Типичные хроматограммы для облучения в присутствии воздушной среды и инертных газов представлены на рис. 1, 2.

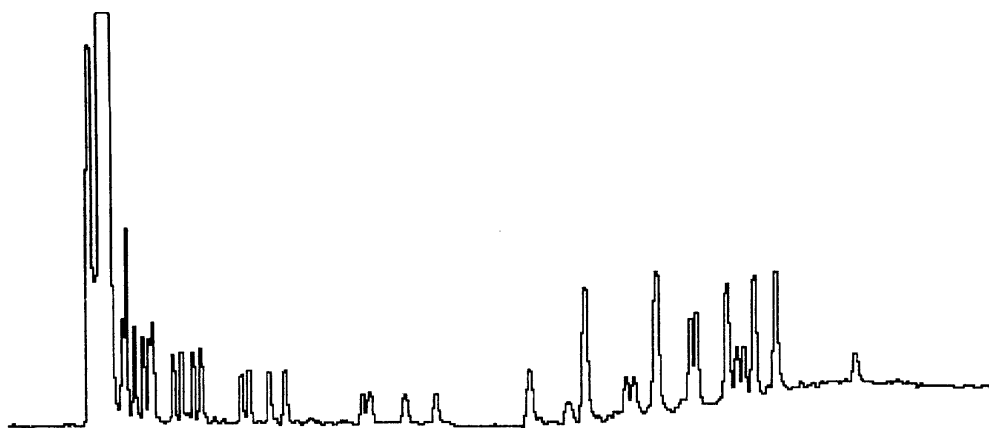


Рис. 1. Хроматограмма продуктов радиолитиза октана в среде аргона

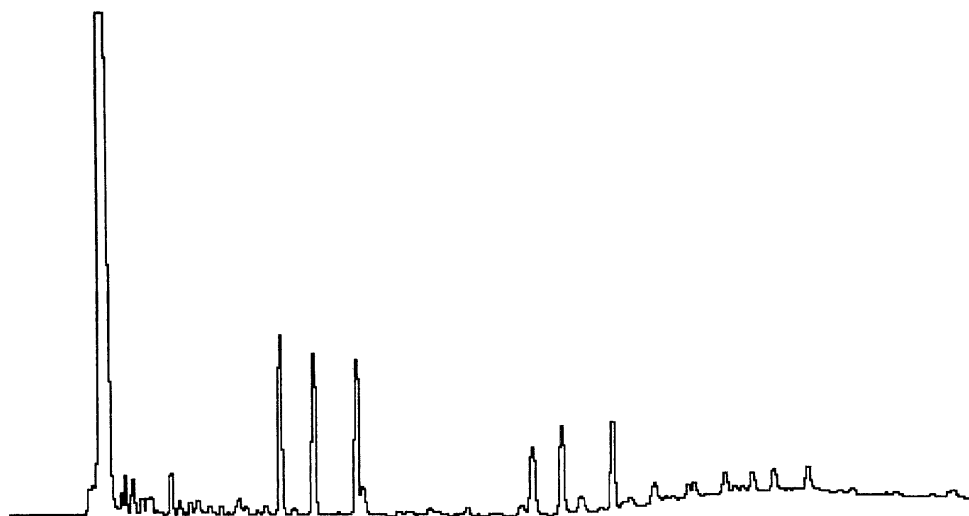


Рис. 2. Хроматограмма продуктов радиолитиза октана при продувке воздухом

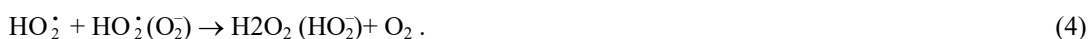
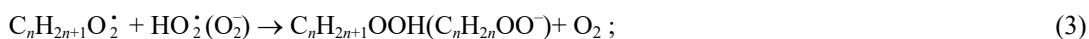
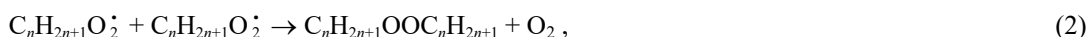
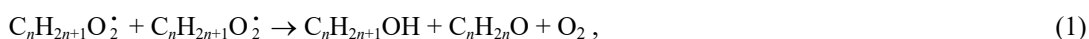
Продукты радиолитического разложения и их радиационно-химические выходы ( $G$ ) при облучении нормальных алканов  $C_6$  и  $C_8$  потоком электронов в среде аргона представлены в табл. 1.

Основными продуктами радиолитического разложения в жидкой фазе являются в этом случае нормальные алканы с молекулярной массой меньше и больше, чем у исходных, а также димеры и их различные изомеры. В обоих случаях наблюдался максимальный выход изомеров  $i-C_{2n}$ . Ненасыщенные углеводороды были отмечены в следовых количествах.

Механизм образования продуктов радиолитического разложения в мономолекулярных и бимолекулярных процессах связывают с привлечением реакций, в которых участвуют свободные радикалы, возникающие в результате разрыва  $C-H$  и  $C-C$  связей возбужденных молекул алканов. При этом основная часть радикалов представлена радикалами, образовавшимися при разрыве  $C-H$  связей. Выход радикалов меньшего размера, чем родительская молекула, составляет меньшую величину, чем выход радикалов с разрывом  $C-H$  связей [3]. Разрыв  $C-C$  связей может происходить как при возбуждении, так и при ионизации. Радикалы способны отщеплять вторичный атом водорода от нормальных алканов или же рекомбинировать с одним из других радикалов. Может происходить и диспропорционирование. Какая реакция будет преобладать, зависит от условий ее протекания. В наших условиях облучения, когда уже на начальных участках треков их суммарная площадь сечений составляет примерно 20% от облучаемой поверхности, преобладают реакции, основными продуктами которых являются изомеры димеров и углеводороды с промежуточной молекулярной массой.

Углеводороды с промежуточной молекулярной массой и димеры образуются путем статистического комбинирования различных углеводородных радикалов с преобладанием реакций диспропорционирования. Кроме того, наблюдается аномальное распределение продуктов группы  $C_{n+1}$  по сравнению с продуктами группы  $C_{n+2}$ ,  $C_{n+3}$  и т.д. при облучении  $n$ -алканов ( $C_6$ ,  $C_8$ ) потоком электронов наносекундной длительности. Отмеченная аномалия ранее наблюдалась другими исследователями [3], согласно которым продукты группы  $C_{n+1}$ , как линейные так и разветвленные, образуются в основном путем внедрения по связям  $C-H$  появляющегося при радиолитическом разложении метилена в синглетном состоянии, а не путем рекомбинации материнских радикалов с метильными радикалами.

Эксперименты по окислению  $n$ -алканов проводились в воздушной среде при повышенном давлении и при продувке исходного продукта воздухом. Кислород из-за своей высокой реакционной способности по отношению к электронам и свободным радикалам очень сильно влияет на радиолитическое разложение углеводородов. При радиолитическом разложении  $n$ -алканов в присутствии кислорода происходят реакции, приводящие к появлению радикалов  $C_nH_{2n+1}O_2^{\cdot}$ ,  $HO_2^{\cdot}$  и  $O_2^{\cdot}$ , взаимодействующих между собой согласно общепринятой схеме реакций [4]:



Основными продуктами при облучении жидких  $n$ -алканов  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8$  потоком электронов наносекундной длительности при продувке воздухом или при давлении воздуха 3,5 атм являются карбонильные соединения и спирты (табл. 2 и 3), возникающие в результате диспропорционирования перекисных алкильных радикалов по реакции (1). Кислоты и перекисные соединения обнаружены не были.

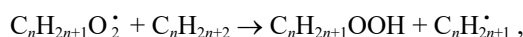
Таблица 2

Пентан, доза $3,3 \cdot 10^{21}$ эВ/г Среда – 1 атм воздуха		Гексан, доза $2,8 \cdot 10^{21}$ эВ/г Продувка воздухом	
Продукт	$G$ , мол./100 эВ	Продукт	$G$ , мол./100 эВ
Пентаальдегид	35,2	Гексаальдегид	8,3
Гептанон-2	7,5	Гексанон-2	10,5
$n$ -Гептанол	4,3	$n$ -Гексанол	6,4
Гептанол-2	5,5	Гексанол-2	9,8
$C_n > C_5$	13,5	$C_n > C_6$	6,1
		$n-C_{12}$ , $\Sigma i-C_{12}$	4,2

Таблица 3

Октан, доза $2,7 \cdot 10^{21}$ эВ/г Продукта воздухом		Октан, доза $2,7 \cdot 10^{21}$ эВ/г Среда – 3,5 атм воздуха	
Продукт	G, мол./100 эВ	Продукт	G, мол./100 эВ
Октаальдегид	4,2	Октаальдегид	5,5
Октанон-2	4,2	Октанон-2	4,5
Октанон-3	3,9	Октанон-3	4,4
Октанол-1	3,1	Октанол-1	1,7
Октанол-2	2,6	Октанол-2	2,0
Октанол-3	0,9	Октанол-3	2,0
$C_n < C_8$	0,2	$C_n < C_8$	1,6
$C_n > C_8$	3,3	$C_n > C_8$	1,3
$n-C_{16}, \Sigma i-C_{16}$	5,9	$n-C_{16}, \Sigma i-C_{16}$	1,2

Обращает на себя внимание достаточно высокий выход продуктов для пентана и гексана. Это связано с тем, что при облучении потоком электронов значительная часть энергии выделяется в виде тепла и часть продукта находится в газовой фазе, где процессы окисления протекают эффективнее и достаточно вероятно окисление по цепному механизму. В *n*-алканах в наших условиях возможно протекание реакции



развивающей цепь. Обрыв цепи происходит в результате взаимодействия радикалов  $C_n H_{2n+1} O_2 \cdot$  и  $C_n H_{2n+1} \cdot$  как между собой, так и друг с другом [4].

Помимо процессов окисления в экспериментах в присутствии воздуха наблюдался также процесс изомеризации. Следует отметить, что с изменением давления воздуха имеются следующие тенденции структурного изменения молекул *n*-алканов (см. табл. 3). При этом увеличивается содержание продуктов окисления, доля карбонильных соединений увеличивается, а спиртов уменьшается. Увеличение давления до 3,5 атм воздуха на порядок увеличило выход продуктов с  $C_n < C_8$ , уменьшив при этом долю продуктов  $n - C_n, \Sigma_i - C_n$  ( $8 < n < 15$ ) в 2,5 раза, а  $n - C_{16}, \Sigma_i - C_{16}$  в 5 раз, т.е. с увеличением давления реакции отщепления радикалами атома водорода от *n*-алканов начинают преобладать над радикал-радикальными реакциями.

Таким образом, использование сильноточного потока электронов для радиолитического разложения жидких *n*-алканов в различных газовых средах позволяет эффективно и целенаправленно инициировать процессы окисления и изомеризации.

1. Губанов В.П., Коровин С.Д., Пегель Н.В., Ростов В.В., Степченко А.С., Тараканов В.П. // Изв. вузов. Физика. 1996. N 12. С. 110–118.
2. Аглинцев К.К. Дозиметрия ионизирующих излучений. М.: Гостехиздат, 1957. 206 с.
3. Сараява В.В. Радиолитическое разложение углеводородов в жидкой фазе. М.: Изд-во МГУ, 1986. 256 с.
4. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолитическое разложение газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.

Институт сильноточной электроники СО РАН,  
Институт химии нефти СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
2 июня 1997 г.

V.P. Gubanov, S.D. Korovin, V.A. Kuvshinov, V.M. Orlovskii,  
Yu.V. Savinykh, A.S. Stepchenko. **Structural Modification of Liquid Hydrocarbons Irradiated by Nanosecond e-Beam.**

The processes of oxidation and isomerization of liquid normal alkanes of  $C_5$ – $C_6$  types irradiated by 4 ns e-beam with peak electron energy of 140 keV under ambient air and in rare gases are investigated experimentally. The data on the radiochemical yields of the processes of oxidation and isomerization of normal alkanes of  $C_5$ ,  $C_6$  and types are presented.