

А. П. РУМЯНЦЕВ, член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ КРЕКИНГА α - И β -ОЛЕФИНОВ

Нами рассмотрены имеющиеся в литературе данные по крекингу бутена-1, бутена-2, 2-метилбутена-1, 2-метилбутена-2, 2,3-диметилбутена-2, 2-метилпентена-1, 2-метилпентена-2, 4-метилпентена-1, 4-метилпентена-2, 3-метилпентена-2 (¹⁻¹² и др.). Авторы всех рассмотренных работ, за исключением работ (^{4, 5}), объясняют полученные ими экспериментальные данные, исходя из той или иной концепции радикально-цепной теории. Необходимо отметить, что радикально-цепная теория допускает возможность составления различных схем, которые удовлетворительно описывают крекинг одних и тех же алкенов. Так, например, Баас (⁶) объясняет состав продуктов крекинга 4-метилпентена-1 на основании теории Райса, дополняя ее предположением Горина (⁷) о возможности отрыва радикалами атомов H от любого углеродного атома, включая атом C у двойной связи.

Таневский (¹²), который установил, что в присутствии NO начальная скорость крекинга 4-метилпентена-1 не изменяется, но существенно изменяется состав продуктов крекинга, объясняет результаты своих экспериментов исходя из предположения, что как в ингибированном NO, так и в неингибированном крекинге 4-метилпентена-1 цепь ведет аллильный радикал. При этом Таневский исключил из схемы весьма вероятные стадии, приводящие к образованию радикалов H и CH₃, наиболее активных в реакциях продолжения цепи.

В. В. Воеводский в известной работе (¹³) при рассмотрении крекинга алкенов включает в радикально-цепную схему стадию бимолекулярного перераспределения водорода между алкенильным радикалом и молекулой исходного олефина. В результате этой реакции образуется диен и алкильный радикал, который в дальнейшем распадается по схеме Райса. Следует подчеркнуть, что предложенная Воеводским схема в одних случаях относительно хорошо объясняет образование основных продуктов крекинга алкенов, например, при крекинге 2,3-диметилбутена-2, а в других случаях не дает правильного представления о составе продуктов реакции. Так, при крекинге 4-метилпентена-1 по теории Воеводского одним из основных продуктов должен быть гексадиен, который в продуктах реакции практически отсутствует.

Некоторые авторы для объяснения результатов крекинга алкенов включают в радикально-цепную схему крекинга стадию прилипания либо H, либо CH₃ по двойной связи, рассматривая дальнейший распад образующегося алкильного радикала по схеме Райса. По-видимому, разнообразие предложенных схем крекинга алкенов, показанное на примере 4-метилпентена-1, говорит о несовершенстве теории.

Рассмотрение экспериментальных данных по крекингу изогексенов (см. табл. 1) показывает, что продукты крекинга могут быть разбиты на две группы в зависимости от их выхода. Первая группа — основные продукты, число которых обычно равно 2. Эти продукты образуются в количестве 40—60% в расчете на разложенное сырье. Вторая группа — не основные продукты, число их достигает 10—15, а выход каждого не превышает обычно 10% на разложенное сырье, считая по углероду. Экспериментальные данные показывают, что строение основных продуктов всегда

определяется структурой исходного углеводорода. Такая закономерность необычна для радикальных газофазных реакций, которые не являются, как известно, стереоспецифичными. В отличие от радикальных газовых

Таблица 1
Состав продуктов крекинга олефинов
(в молях на 100 мол. разложенного углеводорода)

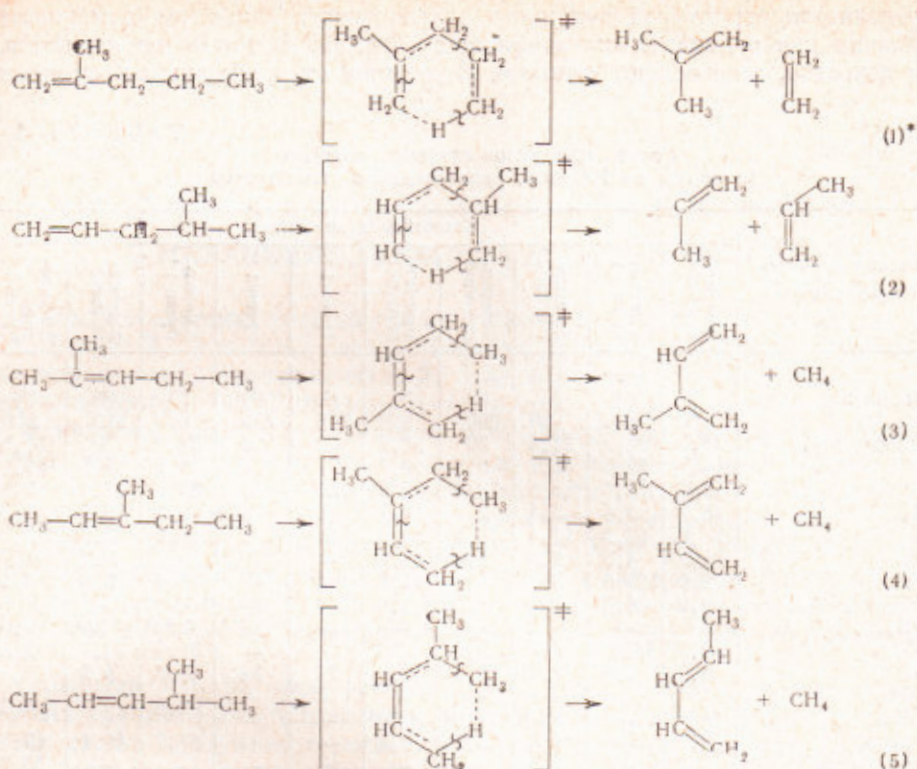
Условия и состав продуктов	Исходный углеводород									
	2-метил-пентен-1 ¹	4-метил-пентен-1 ²	2-метил-пентен-2 ³	3-метил-пентен-2 ⁴	4-метил-пентен-2 ⁵	бутен-1 ⁶	бутен-1 ⁷	2-метил-бутен-1 ⁸	2-метил-бутен-2 ⁹	2,3-диметил-бутен-2 ¹⁰
Источник	(¹)	(²)	(³)	(⁴)	(⁵)	(⁶)	(⁷)	(⁸)	(⁹)	(¹⁰)
Т-ра, °С	800	800	650	800	800	705	705	800	813	800
Конверсия %	52,9	61,2	11,4	39	51,1	20	20	32,6	20	26,8
H ₂	16,7	19,6	5,2	5,5	10,7	—	—	6,1	25,8	15,2
CH ₄	18,6	13,7	65,8	73,9	54,5	54	40	33,8	47,0	29,2
C ₂ H ₄	25,7	3,4	3,4	2,7	10,7	9	4	2,5	0,5	1,0
C ₂ H ₆	72,6	17,3	17,4	12,4	10,0	31	24	14,1	6,1	3,2
C ₃ H ₈	2,1	4,5	2,5	1,0	11,0	—	—	0,2	0,2	сл.
C ₃ H ₆	9,9	113,6	3,4	5,0	14,5	9	40	9,4	5,3	7,8
n-C ₄ H ₁₀ + n-C ₃ H ₈	6,9	4,0	3,0	2,3	2,2	—	—	—	—	—
β-C ₄ H ₈	—	—	—	—	—	—	10	4,8 ¹¹	7,4 ¹¹	0,6
n ⁺ -C ₄ H ₈	50,7	11,8 ¹⁰	9,0 ¹⁰	3,6	1,9 ¹⁰	—	—	31,4	32,7	3,5
C ₄ H ₆	0,7	4,0	1,1	1,8	24,0	17	34	2,7	5,5	0,2
n-C ₅ H ₁₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n-C ₅ H ₁₀	11,0	—	7,1 ¹²	5,8 ¹²	1,5 ¹²	—	—	8,9	—	0,2
Изопрен	15,7	—	60,3	65,2	2,4	—	—	27,7	41,1	13,7
2-метилбутен-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30,9
2,3-Диметилбутен-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48,1
Пентадиен-1,3	—	11,2	—	—	37,5	—	—	—	—	—
C ₆ и выше	—	—	—	—	—	—	—	9,3 ¹³	5,0	—

Примечание. В таблице не приведены данные о некоторых продуктах, выход которых < 5 мол./100 мол. разложенного углеводорода.

¹ 98,9% 2-метилпентена-1; ² 99% 4-метилпентена-1; ³ 98,5% 2-метилпентена-2; ⁴ 27,4% цис-3-метилпентена-2; 68,1% транс-3-метилпентена-2; ⁵ 99% цис-4-метилпентена-2; ⁶ 93,2% 2-метилбутена-1; 1,1% n-C₄H₁₀; 3,9% (n-C₃H₈ + n-C₄H₁₀); 1,8% C₂; ⁷ 80,6% 2,3-диметилпентена-2; 17,4% 2,3-диметилбутена-1 и 2,0% 2-метилпентена-1; ⁸ смесь H₂ и n-C₄H₁₀, 3:1; ⁹ смесь H₂ и n-C₄H₁₀, 3:1; ¹⁰ Σn-C₄H₈⁺ + n-C₃H₈; ¹¹ Σα- + β-C₄H₈; ¹² Σn-C₅H₁₂⁺ + n-C₅H₁₀; ¹³ практически только углеводородом C₆H₁₂.

реакций, в целом ряде термических газофазных реакций, протекающих по механизму так называемого синхронного сдвига электронов в циклическом переходном комплексе, наблюдается стереоспецифичность в образовании продуктов реакции. Это, например, реакция Дильса — Альдера; пиролиз сложных эфиров карбоновых кислот и ксантогенатов — реакция Чугаева; молекулярные перегруппировки: сопряженных диенов, 1,5-диенов — реакция Коупа, триенов и др. Мы считаем, что стереоспецифичность реакции крекинга олефинов в отношении образования основных продуктов может быть объяснена тем, что реакция идет по аналогичному механизму. Не основные продукты образуются, по-видимому, радикальным или радикально-цепным путем и частично при вторичных превращениях основных продуктов. Необходимо отметить, что, пожалуй, впервые образование шестичленного циклического переходного комплекса при крекинге α-олефинов было предложено Бейли и Лиске, о чем говорится в диссертации Карпентера (¹⁴). Однако Карпентер считал, что для β-олефинов (2-метилпентена-2) образование циклического переходного комплекса невозможно.

Уравнения (1) — (5) иллюстрируют строение шестичленного переходного комплекса реакций крекинга изогексенов:

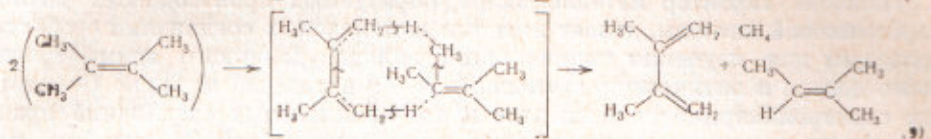
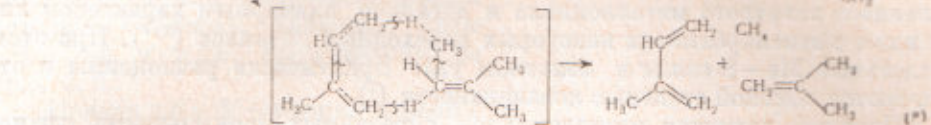
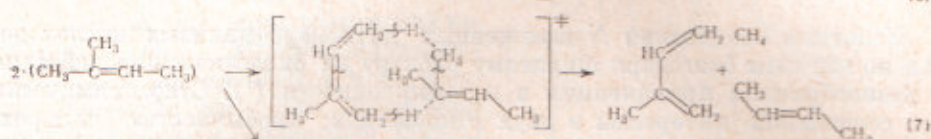
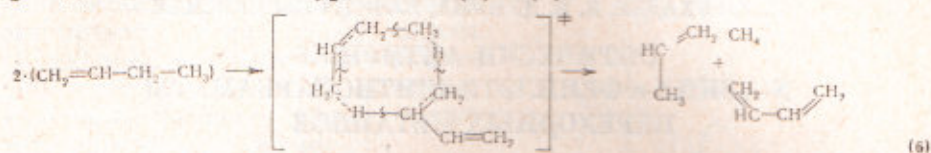


В табл. 1 приведены экспериментальные данные по крекингу изогексенов, из которых видно, что основными продуктами крекинга являются как раз те углеводороды, которые предсказывает механизм, приведенный в уравнениях (1)–(5). В продуктах крекинга 4-метилпентена-2 содержится 21 моль C_4H_8 . По-видимому, он является вторичным продуктом, так как известно, что пиперилен при температурах 700–850° распадается с образованием до 50% дивинила⁽¹⁵⁾. Оценка кинетических параметров реакций (1)–(5) показывает, что крекинг изогексенов, протекающий через циклический переходный комплекс, может идти с достаточной скоростью. Пользуясь эмпирическим методом, разработанным Мойным⁽¹⁶⁾, можно оценить энергию активации крекинга α - и β -олефинов. Для α -олефинов $E = 58$ ккал/моль, а для β -олефинов кумулирование π -связей в переходном комплексе снижает энергию активации до ~ 46 ккал/моль. Предэкспоненциальный множитель для реакций, идущих через шестичленный переходный комплекс, согласно Бенсону, равен $10^{11,5 \pm 1,5}$ сек⁻¹⁽¹⁸⁾.

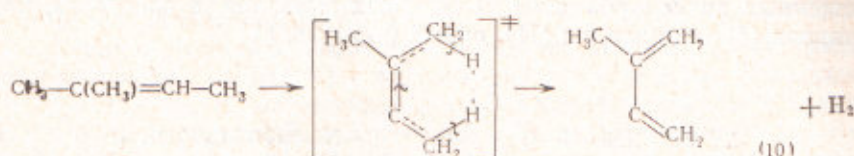
Из рассмотрения экспериментальных данных по крекингу α - и β -бутенов, α - и β -изопентенов видно, что в этом случае число основных продуктов увеличивается до трех, а выход их составляет 30–40 мол. % на 100 мол. разложенного исходного углеводорода. Новейшие данные по крекингу бутенов и их метилзамещенных производных показывают, что из радикально-цепных представлений, по-видимому, лишь теория Воеводского верно предсказывает состав продуктов крекинга этих углеводородов⁽⁶⁾. Так, только концепция Воеводского позволяет предсказать образование в качестве основных продуктов дивинила при крекинге α - или β -бутена и изопрена при крекинге 2-метилбутена-2. Согласно интерпретации теории Воеводского, данной Семеновым, стадия бимолекулярного перераспределения водорода между алкенильным радикалом и молекулой

* Здесь и далее образующиеся связи обозначены пунктиром, а рвущиеся перерезаны.

исходного олефина возможна лишь при подходящем расположении радикала и молекулы (17). Мы также полагаем, что образование основных продуктов при крекинге бутенов происходит бимолекулярным путем при подходящем взаимном расположении двух молекул исходного олефина, но, в отличие от схемы Воеводского, по механизму согласованного сдвига электронов в циклическом переходном комплексе. В данном случае наиболее вероятным является образование восьмичленного циклического переходного комплекса — уравнения (6) — (9).



В случае β-олефинов, по-видимому, имеется некоторая вероятность протекания мономолекулярной реакции дегидрирования через шестичленный переходный комплекс, уравнение (10)



Во всех случаях продукты крекинга бутенов, предсказываемые таким механизмом, являются основными (см. табл. 1). Данные по крекингу бутена-1 в смеси с H_2 и He (3) подтверждают нашу концепцию.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. R. Kebabian, W. A. Bruce, *Canad. J. Chem.*, **35**, 576 (1957). ² M. Szwarc, A. H. Sehon, *J. Chem. Phys.*, **18**, 237 (1950). ³ T. Kunugi, H. Tominaga et al., *J. Chem. Soc. Japan*, **70**, 9, 1477 (1967). ⁴ C. J. Danby, B. C. Spall et al., *Proc. Roy. Soc.*, **228**, № 1175, 448 (1955). ⁵ M. J. Molera, F. L. Stubbs, *J. Chem. Soc.*, **19**, 381 (1952). ⁶ C. J. Baas, J. C. Vlughter, *Brennstoff Chem.*, **45**, № 11, 321 (1964). ⁷ E. Gorin, A. J. Oblad, R. F. Schmucke, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1187 (1946). ⁸ H. J. Herr, F. E. Frey, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 827 (1949). ⁹ M. Taniewski, *Roczniki Chem.*, **41**, 4, 759 (1967). ¹⁰ Б. А. Григорович, С. В. Луценков, И. Я. Тюрлев, *Нефтехимия*, **6**, № 1, 67 (1966). ¹¹ Б. А. Григорович, И. Я. Тюрлев и др., *Нефтехимия*, **4**, № 5, 707 (1964). ¹² M. Taniewski, *J. Chem. Soc.*, № 12, 7436 (1965). ¹³ В. В. Воеводский, *Сборн. Вопр. хим. кинетики, катализа и реакц. способности*, М., 1955, стр. 150. ¹⁴ W. C. Carpenter, *Diss. Abstr.* **XXI**, № 3, 458 (1960). ¹⁵ Т. С. Боднарюк, Б. А. Григорович, *Нефтехимия*, **7**, 208 и 389 (1967). ¹⁶ Ф. Б. Моин, *Усп. хим.*, **38**, в. 7, 468 (1969). ¹⁷ Н. Н. Семенов, *О некоторых пробл. хим. кинетики и реакц. способности*, М., 1958, стр. 179. ¹⁸ H. E. O'neal, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **71**, № 9, 2903 (1967).