

Л. Е. МАЛЬЦЕВА, С. Г. КЛИМОВА, Р. А. КАЛИНЕНКО,  
член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ

### РАСПАД ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ РАДИКАЛОВ

Пропилен — термически весьма стабильный углеводород: константа скорости распада его в интервале температур 750—950° С на 1—2 порядка ниже константы скорости распада таких углеводородов, как этан, пропан. Однако при крекинге пропилена в смеси с парафиновыми углеводородами, например с этаном, эффективная константа скорости его резко возрастает и при крекинге смеси 10 об. %  $C_2H_6$  и 90 об. %  $C_3H_8$  становится примерно равной константе скорости распада чистого этана (1). Поскольку этилен и пропилен являются целевыми продуктами пиролиза, выявление основных путей превращения этих олефинов в реальных условиях крекинга и определение факторов, влияющих на скорость этих превращений, необходимо для выбора оптимальных условий получения этих олефинов и для составления математического описания процессов термического крекинга до больших глубин.

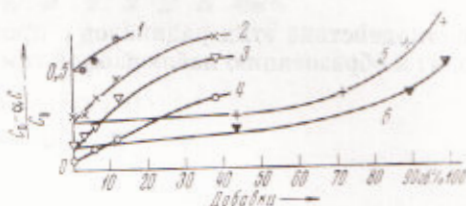


Рис. 1. Зависимость степени превращения пропилена  $((C_0 - aC) / C_0)$  от процента добавки окиси этилена при 910° (1), 875° (2), 840° (3), 790° (4) и этана при 875° (5), 840° (6)

Изучение крекинга пропилена с этаном и пропаном (1) позволило выявить основные закономерности крекинга смесей этих углеводородов, и, в частности, обнаружить большую роль реакции



в распаде пропилена.

Однако поведение систем олефин — парафин при крекинге оказалось весьма сложным, так как углеводороды этих классов взаимно влияют на скорость превращения, и скорость распада олефинов в присутствии парафиновых углеводородов возрастает, а парафиновых, соответственно, уменьшается. В связи с этим было проведено изучение влияния алкильных радикалов и атомов H на скорость превращения пропилена при крекинге смесей пропилена с окисью этилена.

Опыты проводили при температурах 750—910° С и давлении 100 мм рт. ст. в проточной вакуумной установке с турбулентным реактором, с кипящим слоем теплоносителя — измельченного кварца (2). Продукты реакции анализировали хроматографически. Исходный пропилен имел состав (%): 0,3  $C_2$ , 0,3  $C_2H_6$ , 99,4  $C_3H_6$ . Был изучен крекинг пропилена с добавками 3, 6 и 12 об. % окиси этилена. Кроме того, был изучен крекинг смеси пропилена с окисью этилена и ксеноном состава (об. %): 16,4  $C_3H_6$  + 10,1  $C_2H_4O$  + 73,5 Xe.

При увеличении концентрации окиси этилена в смеси от 3 до 12% степень превращения пропилена при постоянном времени реакции возрастала линейно (рис. 1). На рис. 1 для сравнения приведена зависимость степени превращения пропилена от концентрации этана при том же времени реакции, имеющая более сложный характер (1). Степень превраще-

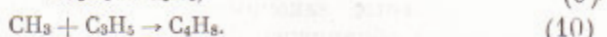
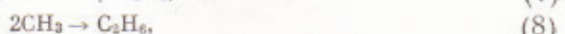
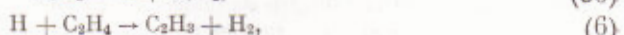
ния пропилена в смеси с ксеноном оказалась меньше той величины, которая должна была быть, если бы линейная зависимость сохранялась до столь больших добавок окиси. Однако это отклонение от линейности может быть связано с уменьшением парциального давления пропилена в смеси и со специфическим влиянием ксенона.

Основными продуктами распада пропилена в изученных условиях были  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ . В меньших количествах получались ацетилен, аллен, метилацетилен, дивинил, бутилены, бензол (рис. 2). Концентрации в продуктах реакции  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , а также  $C_2H_2$ ,  $C_4H_6$  и бутиленов при низких температурах, когда реакции распада не играют существенной роли, возрастали при увеличении концентрации окиси этилена в смеси по закону, близкому к линейному. С увеличением концентрации окиси этилена в исходной смеси от 0 до 12 об. % содержание всех продуктов реакции возрастало при наиболее низких из исследованных температур ( $750-790^\circ$ ) в 3—4 раза, а при наиболее высоких температурах ( $840-870^\circ$ ) — в 1,2—1,5 раза.

По литературным данным (3) распад окиси этилена при высоких температурах приводил к образованию  $H$  и  $CH_3$ :



Взаимодействие этих радикалов с пропиленом и продуктами реакции приводит к образованию наблюдаемой гаммы продуктов:



Поскольку основным источником образования атомов  $H$  в системе является распад окиси этилена по реакции (1), можно считать, что в стационарных условиях

$$[H] = \frac{k_1 [\text{окись}]}{(k_2 + k_3) [C_3H_6] + k_4 [C_2H_4]}.$$

Остальные радикалы, в том числе и  $CH_3$ , участвуют в квадратичном обрыве, в связи с чем зависимость их концентраций от содержания окиси этилена более сложная.

Тот факт, что основными продуктами превращения пропилена в изученных условиях являются  $H_2$ ,  $CH_4$  и  $C_2H_4$ , составляющие 60—80% от общего состава продуктов для низких и высоких температур, соответственно, а также то, что зависимость суммарной степени превращения пропилена и скорости образования большинства продуктов от концентрации окиси этилена в исходной смеси близка к линейной, свидетельствует о том, что скорость превращения  $C_3H_6$  по реакциям (2) и (3) с участием атомов  $H$  много больше, чем скорость реакции (4) с участием  $CH_3$ . Как показали данные работы (4), при высоких температурах порядка  $1000^\circ$  продукты с числом углеродных атомов большим, чем в исходном олефине, образуются при рекомбинации алкильных и алкенильных радикалов, а не в результате реакций присоединения алкильных радикалов к олефинам. В связи с этим мы считали, что образование  $C_4H_8$  и  $C_4H_6$  происходит только по реакциям рекомбинации.

Специфика проведенного исследования влияния окиси этилена на скорость и направление распада пропилена состояла в том, что при всех изученных временах реакции и температурах от 790 до 910° имел место практически полный распад окиси и количество радикалов Н и СН<sub>3</sub>, образующихся в системе из окиси по реакции (1), определялось только концентрацией окиси в исходной смеси и не зависело от условий опыта. В связи с этим суммарные степени превращения пропилена и содержание большинства продуктов в реакционной смеси также определялись только концентрацией окиси этилена в исходной смеси. Они не зависели или очень слабо зависели от времени реакции.

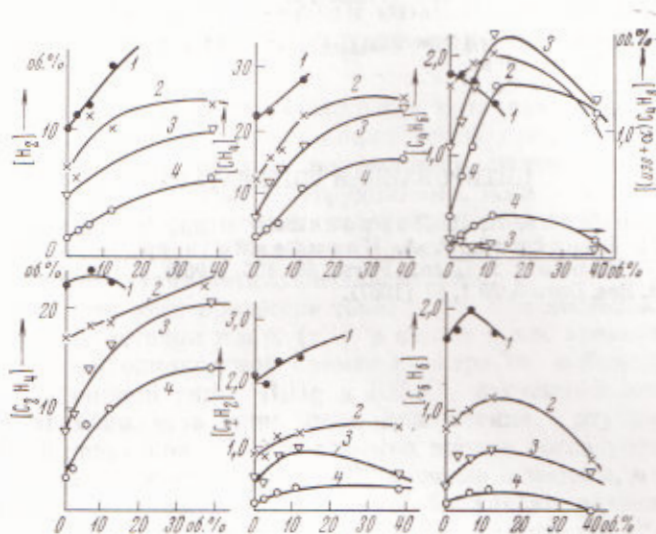


Рис. 2. Содержание продуктов в зависимости от количества окиси этилена в исходной смеси при разных температурах: 1 — 910°, 2 — 875°, 3 — 840°, 4 — 790° С

Определение констант скоростей распада пропилена и образования продуктов в таких условиях невозможно, поэтому влияние окиси этилена на распад пропилена прослеживали по скоростям распада пропилена и скоростям образования продуктов при постоянном времени реакции. В табл. 1 приведены энергии активации, соответствующие изменению с температурой степени превращения C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и скорости образования СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> и С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> при времени реакции τ = 0,04 сек. С увеличением концентрации окиси этилена в исходной смеси энергии активации скорости распада пропилена и образования продуктов падают. Это можно объяс-

Таблица 1

Энергии активации\* (ккал/моль)

Количество окиси этилена в смеси, об. %	Степень превращения пропилена	Скорость образования при τ = 0,04 сек.					
		СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	Н <sub>2</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>
0	52,84	51,27	54,56	60,82	45,19	71,03	80,12
3	43,81	30,66	45,99	39,20	30,40	52,86	64,53
6	33,24	26,46	29,23	38,20	20,69	49,45	57,39
12	32,37	19,94	18,47	25,89	6,45	46,48	46,89
38	17,46	14,05	15,62	18,76	—	48,50	—

\* Ошибка в определении энергий активации в среднем не превышала 10%.

нить тем, что в этих условиях возрастает удельная доля пропилена, распадающегося при взаимодействии с радикалами H и  $\text{CH}_3$ , образующимися в изученных условиях, как уже отмечалось выше, при распаде окиси практически без энергии активации. Наиболее низкие значения энергий активации были получены для тех продуктов, которые образуются далее в результате реакций с низкой энергией активации — рекомбинации ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), замещения ( $\text{CH}_4$ ), присоединения H ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). В случае ацетилена, получающегося при распаде радикалов  $\text{C}_2\text{H}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$  с высокими энергиями активации, и в случае бензола, образующегося с участием ацетилена, энергии активации были значительно выше (табл. 1).

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

Поступило  
5 II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. А. Калинин, К. П. Лавровский и др., Нефтехимия, 9, № 4, 542 (1969). <sup>2</sup> А. М. Бродский, Р. А. Калинин и др., ЖФХ, 33, № 11, 2457 (1959). <sup>3</sup> S. W. Benson, J. Chem. Phys., 40, 105 (1964). <sup>4</sup> E. J. Y. Scott, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 6, № 1, 67 (1967).