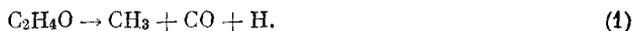


Л. Е. МАЛЫЦЕВА, Р. А. КАЛИНЕНКО,  
член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ

### РАСПАД ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ РАДИКАЛОВ

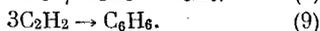
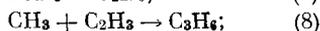
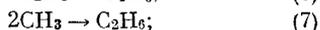
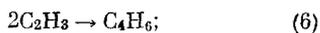
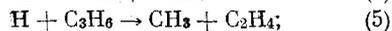
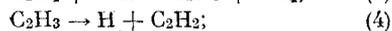
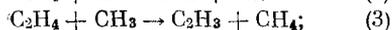
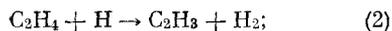
Этилен термически весьма стабилен: константа скорости распада чистого этилена в интервале температур 750—900° в 5—10 раз ниже констант скоростей распада таких термически устойчивых углеводородов, как пропилен, этан. Однако при крекинге парафиновых углеводородов с целью получения этилена общая концентрация радикалов в реакционной зоне определяется распадом наименее стабильных углеводородов и скорость распада этилена под действием этих радикалов может во много раз превышать скорость распада чистого этилена. Поскольку этилен является целевым продуктом пиролиза, выявление основных путей и скорости превращения его в реальных условиях крекинга необходимо для выбора оптимальных условий и составления математического описания процессов крекинга на этилен.

В связи с этим нами было проведено изучение влияния алкильных радикалов  $\text{C}_n\text{H}_2$  и атомов  $\text{H}$  на распад этилена. Источником радикалов служила окись этилена, которая при исследованных высоких температурах распадается по реакции (1):



Опыты проводили при 785—950°, давлении 100 мм рт. ст. в проточной вакуумной установке с турбулентным реактором с кипящим слоем теплоносителя — измельченного кварца (2). Продукты реакции анализировали хроматографически. Был исследован распад этилена с добавкой 1,2; 2,4 и 6,9% окиси этилена. Основными продуктами в этих условиях были  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; в меньших количествах получались  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , бензол. При увеличении концентрации окиси этилена в смеси суммарная степень превращения этилена и концентрации основных продуктов при  $t = 0,12$  сек. возрастали (рис. 1). Степень превращения этилена вычисляли по формуле  $\eta = (C_0 - aC)/C_0$ , где  $C_0$  и  $C$  — концентрации этилена в исходной смеси, и в конечных продуктах соответственно,  $a$  — коэффициент расширения газа за счет крекинга. При этом концентрации  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  увеличивались по закону, близкому к линейному, а зависимость концентрации  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и суммарной степени превращения от величины добавки  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  была более слабой. Концентрация  $\text{C}_4\text{H}_6$  практически не зависела от добавки окиси этилена.

Наблюдаемая гамма продуктов получалась при взаимодействии с этиленом радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$  и  $\text{H}$ , образовавшихся из окиси этилена по реакции (1):



При увеличении в исходной смеси  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  соответственно возрастали концентрации  $\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{H}_3$  в зоне реакции и скорости образования  $\text{C}_2\text{H}_3$  (реак-

ции (2) и (3)). Поскольку количества  $C_4H_6$  в продуктах реакции при этом практически не изменялись, а пропилен возрастали (рис. 1), можно считать, что радикал  $C_2H_3$  исчезал, рекомбинируя с  $CH_3$  с образованием  $C_3H_6$ . Пропилен в присутствии больших концентраций атомов Н очень неустойчив и с большой скоростью распадается по реакции (5) на этилен и радикал  $CH_3$  (3). В связи с этим линейная зависимость степени превращения этилена от количества  $C_2H_4O$  в исходной смеси наблюдалась

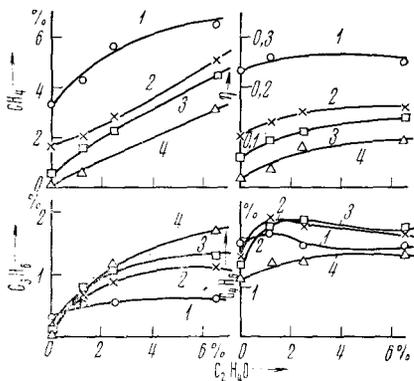


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость процентного содержания в продуктах  $CH_4$ ,  $C_3H_6$  и  $C_4H_6$  и суммарной степени превращения  $C_2H_4$  ( $\eta$ ) от добавки окиси этилена при различных температурах ( $^{\circ}C$ ): 1—950, 2—890, 3—845, 4—785

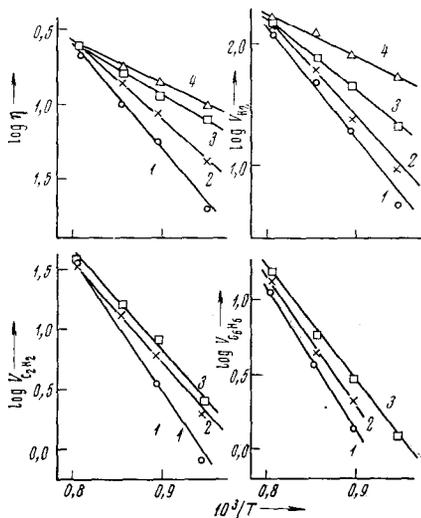
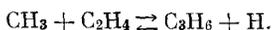


Рис. 2

Рис. 2. Аррениусовская зависимость степени превращения  $C_2H_4$  и скоростей образования  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  при различных добавках окиси этилена (%): 1—0, 2—1,2, 3—2,4, 4—6,5

лишь при малых добавках  $C_2H_4O$  (до 2,4%); при больших добавках зависимость была слабой, так как в системе устанавливалось равновесие:



Специфика проведенного исследования состояла в том, что при всех временах контакта и температурах окись этилена распалась практически полностью и количество радикалов Н и  $CH_3$ , образовавшихся из нее, определялось только концентрацией  $C_2H_4O$  в исходной смеси и не зависело от условий опыта.

Таблица 1

Энергии активации\* (ккал/моль) скоростей образования продуктов и степени превращения ( $\eta$ )

Содержание $C_2H_4O$ в исходной смеси, об. %	$\eta$ ( $C_2H_4$ )	Продукты			
		$H_2$	$CH_4$	$C_2H_2$	$C_3H_6$
0	36,44	51,74	43,66	61,09	52,10
1,2	27,87	43,99	32,25	43,82	45,38
2,4	18,84	30,02	16,34	40,11	37,74
6,5	12,64	17,84	11,65	—	—

\* Ошибка в оценке энергии активации в среднем не превышает 10%.

Поскольку при крекинге смесей этилена с добавками окиси большими чем 5—7% основное количество радикалов Н и СН<sub>3</sub> получалось при распаде окиси этилена практически без энергии активации, изменение с температурой скоростей образования Н<sub>2</sub> и СН<sub>4</sub>, а также степени превращения этилена при больших добавках окиси приближалось к значениям энергии активаций реакций (2) и (3), равным 7,2<sup>(4)</sup> и 10,0 ккал/моль<sup>(5)</sup> соответственно (рис. 2, табл. 1). Энергии активации скоростей образования С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> и С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub> при увеличении добавки окиси изменялись мало (рис. 2, табл. 1).

Наибольшее влияние окиси на степень превращения этилена и скорость образования продуктов наблюдалось при низких температурах: при повышении температуры это влияние уменьшалось и при наиболее высокой из исследованных температур (950°) практически не наблюдалось (рис. 2).

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

Поступило  
21 VII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> S. W. Benson, J. Chem. Phys., 40, 105 (1964). <sup>2</sup> А. М. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, ЖФХ, 33, 2457 (1959); 34, 192 (1960). <sup>3</sup> Р. А. Калинин, К. П. Лавровский и др., Нефтехимия, 9, 542 (1969). <sup>4</sup> В. В. Азатян, А. В. Налбандян, Цуй Мэн-юань, ДАН, 149, 1095 (1963). <sup>5</sup> А. F. Trotman-Dickenson, E. W. Steacie, J. Chem. Phys., 19, 169 (1951).