

УДК 542.924

ХИМИЯ

Р. А. КАЛИНЕНКО, С. И. КОРОЧУК,
член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ,
Ю. В. МАКСИМОВ, Ю. П. ЯМПОЛЬСКИЙ

О РОЛИ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ КРЕКИНГЕ ЭТАНА

Изучение закономерностей крекинга смесей этана с пропиленом и изобутиленом (^{1, 2}) позволило высказать предположение, что ингибирующее влияние этана на распад этих непредельных углеводородов обусловлено протеканием реакций



В результате в системе происходит замена атомов водорода на метильные радикалы. Так как константы скорости реакции продолжения цепи распада этана с участием радикалов CH_3



при 800—900° С на 1,5—2 порядка меньше (³⁻⁵) констант скорости реакции продолжения цепи с участием атомов Н



такая замена приводит к уменьшению скорости распада этана.

В соответствии с предложенным механизмом, скорости распада этана ($v_{\text{C}_2\text{H}_6}$), пропилена ($v_{\text{C}_3\text{H}_6}$) и изобутилена ($v_{\text{изо-C}_4\text{H}_8}$) должны быть пропорциональны концентрации атомов водорода в системе

$$v_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_{\text{C}_2\text{H}_6} [\text{C}_2\text{H}_6] \approx k_4 [\text{H}] [\text{C}_2\text{H}_6], \quad (\text{I})$$

$$v_{\text{C}_3\text{H}_6} = k_{\text{C}_3\text{H}_6} [\text{C}_3\text{H}_6] \approx k_1 [\text{H}] [\text{C}_3\text{H}_6], \quad (\text{II})$$

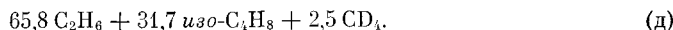
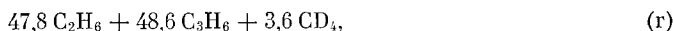
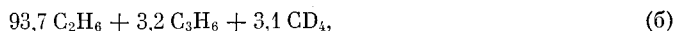
$$v_{\text{изо-C}_4\text{H}_8} = k_{\text{изо-C}_4\text{H}_8} [\text{изо-C}_4\text{H}_8] \approx k_2 [\text{H}] [\text{изо-C}_4\text{H}_8]. \quad (\text{III})$$

Это предположение можно проверить, определяя в одном эксперименте скорости превращения этана и ингибиторов и концентрацию атомарного водорода.

Ранее (⁶) было показано, что концентрации атомов Н при крекинге могут быть определены путем введения в реагирующую систему дейтерированных соединений *. В настоящей работе для определения концентрации атомов водорода при крекинге чистого этана и этана в смесях с пропиленом и изобутиленом был использован CD_4 . Опыты проводились при температурах 800—900°, давлении ~ 100 мм рт. ст. в реакторе с кипящим слоем теплоносителя — измельченного кварца — по методике, описанной в (⁷).

* В формуле (I') работы (⁶) допущена опечатка. Формула должна иметь вид $[\text{H}] = r[\text{HD}] / 2k_1'[\text{D}_2]$.

Был изучен пиролиз смесей следующего состава (об. %):



Расчет концентраций атомарного водорода производили по формуле

$$[\text{H}] = v(\text{HD}) / k_5 [\text{CD}_4], \quad (\text{IV})$$

где k_5 — константа скорости реакции



$v(\text{HD})$ — скорость образования HD. Концентрации HD определяли, как и в (6), масс-спектрометрическим методом, CD_4 — хроматографически. При

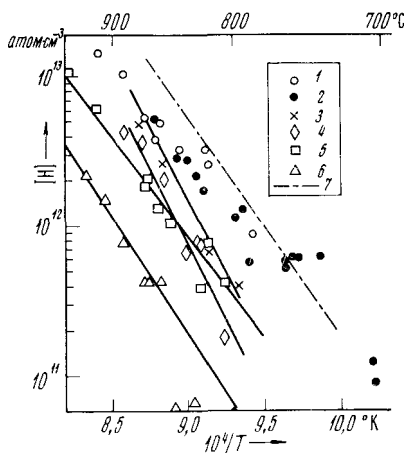


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость концентраций атомов водорода от температуры, измеренной в смесях: 1 — 96,3% этана + 3,7% CD_4 ; 2 — этан + 2,5% D_2 и 9,4% D_2 ; 3 — 3,2% C_3H_8 + 93,7% C_2H_6 + 3,1% CD_4 ; 4 — 10,6% C_3H_8 + 85,6% C_2H_6 + 3,8% CD_4 ; 5 — 31,6% C_4H_{10} + 65,8% C_2H_6 + 2,5% CD_4 ; 6 — 48,6% C_3H_8 + 47,8% C_2H_6 + 3,6% CD_4 ; 7 — пунктирная прямая — расчет по радикально-цепной схеме распада этана

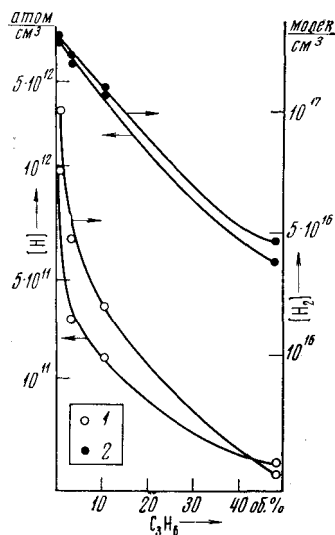


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость концентраций атомов водорода и суммарной концентрации водорода от концентрации пропилена в смеси при температурах 800° (1) и 880° (2)

расчете было принято следующее значение для k_5 : $k_5 = 10^{-10,07-14,6/2,3RT}$ молекул $^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ (8, 9).

Соотношение (IV) справедливо при условии, что отсутствует какой-либо дополнительный источник образования HD и что HD не расходуется в результате вторичных реакций. В работе (6) показано, что единственным источником HD является реакция (5) и что расходом HD в результате вторичной реакции



когда в качестве R выступают радикалы CH_3 и C_2H_5 , можно пренебречь. Единственной реакцией, которая может исказить результаты измерения величины $[\text{H}]$, будет



Образовавшийся атом D с некоторой вероятностью вновь даст HD; следует учесть также возможность присоединения его по двойной связи. Однако, как следует из результатов опытов по крекингу смесей этана с D_2 ⁽⁶⁾, глубина изотопного обмена HD по реакции (7) не должна превышать 10—15%. Таким образом, протекание реакции (7) не искажает существенно результатов определения концентрации HD по формуле (IV).

На рис. 1 представлены зависимости концентраций атомов водорода от обратной температуры, полученные при крекинге различных смесей и рассчитанные из радикально-цепной схемы крекинга этана (пунктирная прямая) ⁽¹⁰⁾.

При увеличении концентрации пропилена в исходной смеси, как видно из рис. 1, концентрация атомарного водорода в системе уменьшается. Аналогичным образом изменяется и выход водорода (рис. 2).

Зависимости величин $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ и $k_{\text{C}_3\text{H}_8}$ от концентрации атомов водорода в системе близки к прямой пропорциональности (рис. 3). Это подтверждает высказанное ранее предположение, что скорости распада этана и пропилена определяются концентрацией атомов H в реагирующей смеси (формулы (I) и (II)).

Интересно отметить, что величина $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ зависит только от концентрации атомов H в системе и не зависит от природы молекулы ингибитора, с помощью которого эта концентрация создается: величины $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ при крекинге смесей этана с пропиленом и этана с изобутиленом совпадают, если в этих смесях создается одинаковая концентрация атомов H (рис. 3). Как следует из формул (I) и (II), коэффициенты пропорциональности зависимости $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ и $k_{\text{C}_3\text{H}_8}$ от $[\text{H}]$ должны соответствовать константам скорости k_4 и k_1 элементарных реакций (4) и (1). Последние были определены нами и сопоставлены с известными из литературы ⁽⁸⁾. Константа скорости реакции (1) обнаруживала слабую зависимость от температуры и среднее значе-

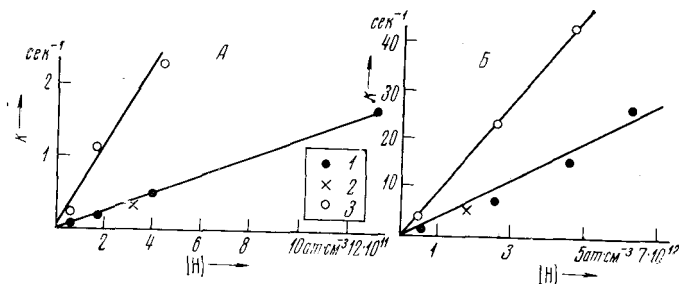


Рис. 3. Зависимость величин $k_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (1, 2) и $k_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (3) от концентрации атомов H в смеси при пиролизе. А — при 800°, Б — при 870°. 1 — при пиролизе смесей этана с пропиленом; 2 — то же с изобутиленом, 3 — то же с пропиленом

ние ее $7,5 \pm 1,5 \cdot 10^{-12}$ молек⁻¹·см³·сек⁻¹ хорошо согласуется со значением $6,2 \cdot 10^{-12} - 5,7 \cdot 10^{-12}$ молек⁻¹·см³·сек⁻¹, полученным из литературных данных ⁽⁸⁾ для исследованного интервала температур. Значение k_4 несколько хуже согласуется с литературными данными. Оно лежит в пределах $10^{-12} - 10^{-11}$ молек⁻¹·см³·сек⁻¹, тогда как, согласно ⁽⁸⁾, $k_4 = 1,8 \cdot 10^{-12} - 3 \cdot 10^{-12}$ молек⁻¹·см³·сек⁻¹.

Таким образом, результаты данной работы подтверждают большую роль реакций (1), (2) и (4) в механизме ингибирования распада этана добавками пропилена и изобутилена.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что для определения концентрации атомов Н в системе может быть использован метод введения в исходную смесь индикаторных добавок пропилена, меченного углеродом C^{14} . Измеряя скорость образования меченого этилена по реакции (1) и используя найденные в данной работе значения k_1 , можно вычислить концентрацию атомов Н.

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

Поступило
14 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. А. Калинин, К. П. Лавровский и др., Нефтехимия, 9, 542 (1969).
² С. И. Корочук, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, ДАН, 197, 593 (1971).
³ R. R. Baldwin, A. Melwil, J. Chem. Soc. 1964, 1785. ⁴ B. de Datwent, R. Roberts, Disc. Farad. Soc., 14, 55 (1953). ⁵ A. F. Trotman-Dickenson, J. R. Birchard, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., 19, 2, 463 (1951). ⁶ Ю. П. Ямпольский, Ю. В. Максимов и др., ДАН, 200, 651 (1971). ⁷ А. М. Бродский, Р. А. Калинин и др., ЖФХ, 33, 2457 (1959). ⁸ В. Н. Кондратьев, Константы газофазных реакций, «Наука», 1970. ⁹ J. K. McNesby, A. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 76, 1416 (1954). ¹⁰ С. У. Бенсон, Основы химической кинетики, М., 1964, стр. 340. ¹¹ A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 47, 4241 (1967).