

УДК 541.124.13.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. В. ШЕВЕЛЬКОВА, Р. А. КАЛИНЕНКО, Л. М. ВЕДЕНЕЕВА,
член-корреспондент АН СССР [К. П. ЛАВРОВСКИЙ]

О РОЛИ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ КРЕКИНГЕ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

При изучении крекинга смесей этана с пропиленом, изобутиленом и дивинилом в области температур 800—900° было показано (^{1, 2}), что этан ускоряет распад пропилена, изобутилена и дивинила. В свою очередь, пропилен, изобутилен и дивинил ингибируют разложение этана в этих условиях, причем ингибирующее действие уменьшается при переходе от пропилена к изобутилену и дивинилу. Исходя из предложенного механизма, объясняющего ингибирующее действие добавок на распад этана, можно предположить, что чем выше концентрация атомов H, образующихся при крекинге ингибитора, тем меньше ингибирующее действие его на распад этана.

С целью подтверждения выдвинутой гипотезы были проведены опыты по разложению чистого дивинила и дивинила с добавками пропилена, меченного радиоактивным углеродом C^{14} , в интервале температур 800—900° и давлении 100 мм рт. ст. Опыты проводили в проточной вакуумной установке с турбулентным реактором с кипящим слоем теплоносителя — измельченного кварца по методике (³). Были исследованы смеси состава (об. %): 3,05 $CH_2 = C^{14}H - CH_3 + 96,33 C_4H_6$ (смесь I) и 13,87 $CH_2 = C^{14}H - CH_3 + 85,74 C_4H_6$ (смесь II). Кроме того, крекировали дивинил, чистота которого составляла 99,36 об. %.

На рис. 1 приведены константы скорости распада пропилена по реакции первого порядка при крекинге его в смесях с дивинилом, а также константа скорости распада чистого пропилена в этих же условиях. Расчет констант проводили по формуле, справедливой в случае использования турбулентного реактора полного перемешивания,

$$k = (A_{C_3H_6}^0 / \alpha A_{C_3H_6} - 1) / t, \quad (I)$$

$A_{C_3H_6}^0$ и $A_{C_3H_6}$ — радиоактивность пропилена в исходной смеси и продуктах реакции соответственно, α — коэффициент увеличения объема продуктов реакции за счет крекинга; t — время контакта, рассчитанное из соотношения объема реакционной зоны и объемной скорости продуктов в зоне реактора.

Из рис. 1 видно, что константа скорости распада пропилена при крекинге его в смеси с дивинилом значительно выше константы скорости распада чистого пропилена. Следовательно, не только этан, но и дивинил ускоряет распад пропилена.

По данным распределения радиоактивности в продуктах при крекинге смесей I и II видно, что 60—90° разложенного пропилена идет на образование этилена. Следовательно, так же как при крекинге смесей этана с пропиленом (¹), основным направлением распада пропилена при крекинге его в смеси с дивинилом является путь, приводящий к образованию этилена



В соответствии с реакцией (1) при крекинге смесей с большим содержанием пропилена (смесь II) в продуктах реакции должно наблюдаться уве-

Рис. 1. Аррениусовская зависимость констант скоростей распада пропилена (сек⁻¹) и степени разложения дивинила для смесей дивинила с пропиленом различного состава. 1 — степень превращения чистого дивинила и дивинила в смеси с 3 об.% пропилена; 2 — степень превращения дивинила в смеси с 14 об.% пропилена; 3, 4, 5 — константа скорости распада пропилена в смеси I, смеси II и чистого пропилена соответственно

Рис. 2. Концентрация водорода в продуктах крекинга этана (1), дивинила (2) и пропилена (3), приведенная в Аррениусовских координатах ($t = 0,055$ сек.)

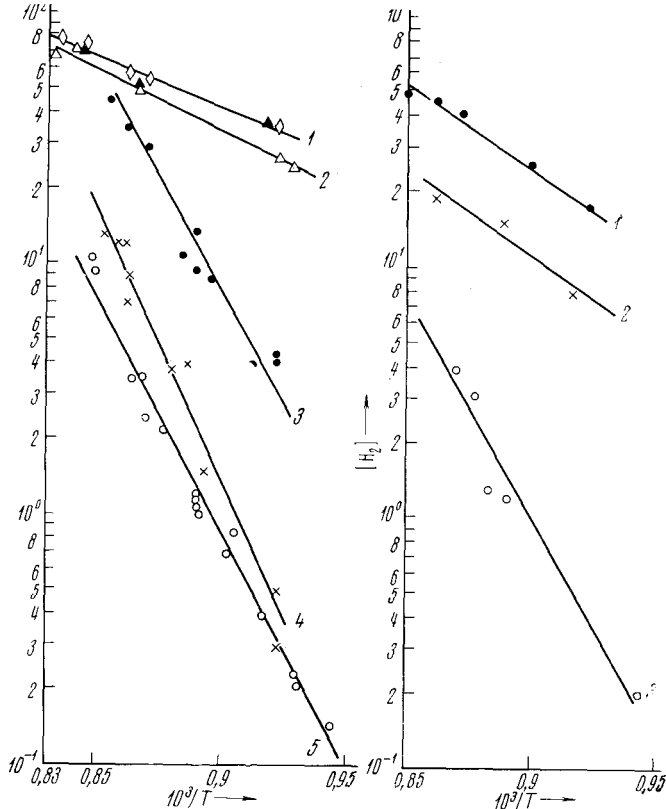


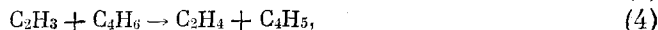
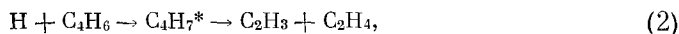
Рис. 1

Рис. 2

личение концентрации метана и падение концентрации водорода. Действительно, как видно из табл. 1, во всем исследованном интервале температур при $t = 0,055$ сек. * содержание CH_4 в продуктах крекинга смеси дивинила с добавкой 14% C_3H_6 выше, чем в продуктах крекинга чистого C_4H_6 , в то время как содержание H_2 выше в продуктах крекинга чистого дивинила.

Скорость распада дивинила в смесях с большим содержанием пропилена несколько уменьшается по сравнению со скоростью распада чистого дивинила (рис. 1). Оценку ингибирующего действия пропилена на распад дивинила проводили не по константам скорости распада дивинила, а по степеням превращения, так как в изученных условиях распад дивинила протекает по реакции дробного порядка, изменяющегося от 1,2 при 900° до 1,6 при 800°.

Поскольку в изученных условиях дивинил распадается по радикально-цепному механизму (*), когда стадии продолжения цепи протекают в основном с участием радикалов H и C_2H_3 ,



в результате увода пропиленом атомов H из системы по реакции (1), скорость распада дивинила должна действительно уменьшаться.

* Время контакта, равное 0,055 сек., было практически самым малым в этой серии экспериментов. Поэтому все оценки, проведенные в настоящей работе, были сделаны при $t = 0,055$ сек. с целью исключения ошибок, связанных с экстраполяцией к нулевому времени контакта.

Т а б л и ц а 1

Концентрация основных продуктов (об.%) крекинга смесей дивинила с пропиленом различного состава ($t = 0,055$ сек.)

Исходная смесь, об. %	H ₂			CH ₄			C ₂ H ₄		
	900°	850°	800°	900°	850°	800°	900°	850°	800°
C ₄ H ₆	22,5	12,8	6,7	15,2	8,0	4,0	34,5	28,0	10,5
Смесь I	22,5	12,8	6,7	15,2	8,0	4,0	34,5	28,0	10,5
Смесь II	19,5	10,5	5,6	18,0	9,4	4,8	34,5	28,0	10,5

Т а б л и ц а 2

Константы скорости (сек⁻¹) распада пропилена и этана в смесях различного состава (об.%) при 850°

	3 C ₃ H ₆ + 97 C ₄ H ₆	3 C ₃ H ₆ + 97 C ₂ H ₆	14 C ₃ H ₆ + 86 C ₄ H ₆	25 C ₃ H ₆ + 75 C ₂ H ₆	Чистый C ₃ H ₆	50 C ₂ H ₆ + 50 C ₃ H ₆	50 C ₂ H ₆ + 50 C ₄ H ₆
$k_{C_3H_6}$	11,7	34,0	2,3	15,0	1,30		
$k_{C_2H_6}$		9,0		2,5		0,75	2,0

В свою очередь дивинил ускоряет распад пропилена, однако инициирующее действие дивинила на распад пропилена значительно меньше инициирующего действия этана (табл. 2).

Ранее нами было показано ⁽¹⁾, что рассчитанная по реакции первого порядка константа скорости распада пропилена в смесях с этаном фактически является не константой, а величиной, зависящей от концентрации атомов Н в системе. Следовательно, для случая крекинга смесей этана и дивинила с пропиленом можно записать

$$k^I = [H]^I k_I; \quad k^{II} = [H]^{II} k_I,$$

где k^I и k^{II} — константы скорости распада пропилена в смеси с этаном и дивинилом соответственно; k_I — константа скорости реакции прилипания атома Н к пропилену, $[H]^I$ и $[H]^{II}$ — концентрации атомов Н при крекинге смеси этана с пропиленом и этана с дивинилом соответственно, которые в случае малых добавок пропилена можно считать равными концентрациям атомов Н соответственно при крекинге чистого этана и дивинила. Тогда из соотношения k^I и k^{II} при 850° для смесей с одинаковой 3% добавкой пропилена следует, что концентрация атомов Н примерно в 2,5 раза выше в системе крекируемого этана, чем дивинила,

$$k^I / k^{II} \simeq [H]^I / [H]^{II} \simeq 2,5. \quad (II)$$

Таким образом, можно заключить, что инициирующее действие углеводорода на распад пропилена тем выше, чем выше концентрации атомов Н, образующихся при крекинге этого углеводорода.

При крекинге этана и дивинила водород образуется по реакциям (3) и (5)



Так как k_3 и k_5 имеют близкие значения ^(4, 5), можно предположить, что

$$[H]^I / [H]^{II} \simeq [H_2]^I / [H_2]^{II}, \quad (III)$$

где $[H_2]^I$ и $[H_2]^{II}$ — концентрация водорода в продуктах крекинга этана и дивинила соответственно. Как видно из рис. 2, концентрация водорода в продуктах крекинга чистого этана * выше, чем в продуктах крекинга чистого дивинила. Так, при 850° и $t = 0,055$ сек. концентрация H₂ в продуктах

* Опыты по крекингу чистого этана были проведены нами ранее ⁽¹⁾ в тех же условиях, что и опыты по крекингу чистого дивинила и смесей дивинила с пропиленом.

крекинга этана примерно в 2,5 раза выше концентрации водорода в продуктах крекинга дивинила и в соответствии с уравнением (III) соотношение $[H]^I/[H]^{II}$ равно $\sim 2,5$. Оценка относительной концентрации атомов Н в смесях этана с пропиленом и дивинила с пропиленом, полученная из соотношения количества водорода, образующегося при крекинге чистого этана и дивинила, хорошо совпадает с оценкой, сделанной из сравнения констант скоростей распада пропилена в присутствии этана и дивинила. Таким образом, относительная эффективность иницирующего действия углеводородов на распад пропилена для смесей с малыми добавками пропилена можно оценить из соотношения концентраций водорода в продуктах крекинга этих углеводородов, если константы скорости реакций замещения атомов Н с этими углеводородами имеют близкие значения.

Если при крекинге смесей дивинила с пропиленом дивинил оказывает иницирующее действие на распад пропилена, то при крекинге смесей дивинила с этаном в аналогичных условиях дивинил ингибирует распад этана. При этом ингибирующее действие дивинила на распад этана существенно меньше ингибирующего действия пропилена.

Замедление скорости распада этана в присутствии ингибиторов связано с понижением концентрации атомов Н в системе, в результате чего уменьшается скорость реакции продолжения цепи (реакция (5)). При крекинге смесей этана с добавкой пропилена и дивинила на пределе торможения (в эквимольных смесях пропилена с этаном и дивинила с этаном) при 850° константа скорости распада этана, заторможенного пропиленом, примерно в 2,5 раза ниже константы скорости распада этана, заторможенного дивинилом (табл. 2). Исходя из этого можно заключить, что концентрация атомов Н при крекинге этана, полностью заторможенного пропиленом, примерно в 2,5 раза ниже концентрации атомов Н в продуктах крекинга этана, заторможенного дивинилом. При 850° и $t = 0,055$ сек, концентрация водорода в продуктах крекинга эквимольной смеси этана с пропиленом и дивинилом составляет соответственно 3,7 и 9,0 об.%. Из сравнения количеств водорода в продуктах крекинга этих смесей также следует, что концентрация атомов Н, образующихся при крекинге эквимольной смеси этана с пропиленом, в 2,5 раза ниже, чем при крекинге эквимольной смеси этана с дивинилом. По-видимому, этот факт можно связать с тем, что концентрация водорода, а следовательно, и атомов Н при крекинге чистого дивинила выше, чем при крекинге чистого пропилена. Так, при 850° концентрация водорода в продуктах крекинга этана в 20 раз выше, чем в продуктах крекинга пропилена, и только в 2 раза превышает концентрацию водорода при крекинге дивинила (рис. 2). Следовательно, и на пределе торможения, когда добавки C_4H_6 и C_3H_6 к этану составляют 30—50%, концентрация атомов Н должна быть выше при крекинге смесей этана с дивинилом, чем этана с пропиленом, полагая, что константы скорости реакции (1) и (2) в изученных условиях имеют близкие значения.

Таким образом, можно заключить, что ингибирующее действие углеводородов на распад этана тем меньше, чем выше концентрация атомов водорода, образующихся при крекинге этого углеводорода. При концентрации атомов водорода, соизмеримой с концентрацией Н, образующихся при крекинге чистого этана, углеводород не будет оказывать ингибирующего действия на распад этана.

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

Поступило
14 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. А. Калинин, Л. В. Шевелькова и др., Нефтехимия, 8, № 2, 209 (1968).
- ² С. И. Корочук, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, ДАН, 197, № 3, 593 (1971).
- ³ А. М. Бродский, Р. А. Калинин и др., ДАН, 144, № 4, 817 (1962).
- ⁴ S. W. Benson, G. R. Haugen, J. Phys. Chem., 71, 1735 (1967).
- ⁵ R. R. Baldwin, A. Melvin, J. Chem. Soc., 1964, 1785.