

Ю. П. ЛОСЕВ, В. М. ХОРУЖИЙ,
академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН, Г. В. ДЕДОВИЧ

ИНГИБИРОВАНИЕ КРЕКИНГА *n*-ГЕПТАНА АМИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследование ингибирования крекинга углеводородов имеет не только теоретическое, но и практическое значение, так как ряд нефтехимических процессов протекает при высоких температурах 500–600°С и сопровождается побочной реакцией крекинга, что приводит к потерям сырья и затрудняет выделение целевых продуктов.

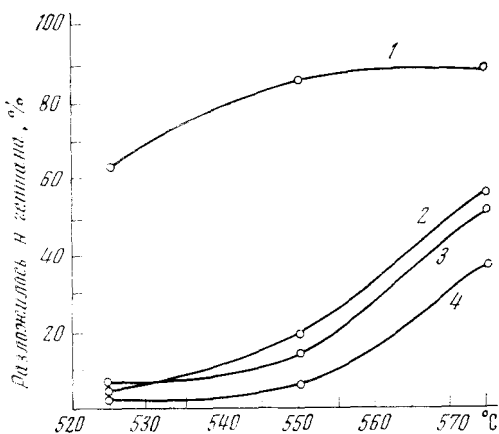


Рис. 1

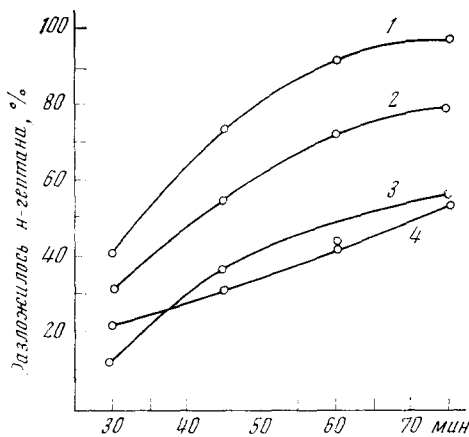


Рис. 2

Рис. 1. Влияние температуры на крекинг *n*-гептана с ингибиторами и без них (время — 120 мин., концентрация ингибитора 1 масс.%). Здесь и на рис. 2, 3: 1 — без ингибитора, 2 — амид натрия, 3 — амид калия, 4 — амид лития

Рис. 2. Влияние времени на ингибирование крекинга *n*-гептана (концентрация ингибирования 1 масс.%, температура 600°С)

Возможность эффективного ингибирования крекинга углеводородов, а затем и полугидроудородов щелочными металлами и их гидроокисями была показана в 60-х годах (1–6). В качестве ингибиторов изучались амиды щелочных металлов на модельной реакции крекинга *n*-гептана. Опыты проводились в микроавтоклаве с рабочим объемом 10 мл. Гептан с ингибитором и без него нагревался в течение заданного времени при определенной температуре. По окончании определялся объем газа крекинга, его состав, количество продуктов уплотнения и количество разложившегося гептана. Состав газа и фракции с температурой выкипания до 100° определяли при помощи газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-7А по следующей методике: детектор — катарометр, газ-носитель — гелий, длина колонки 2 м, сорбент 3% сквалана на активированной окиси алюминия, обработанной 3% раствором гидроокиси натрия, скорость газа-носителя 35 мл/мин, температура колонки при определении состава газа 25°, состава жидкости 75°, расшифровка пика, содержащего в сумме водород, воздух и метан проводилась на колонке, заполненной молекулярными ситами 13 X.

Крекинг *n*-гептана в присутствии амидов щелочных металлов сопровождается значительным снижением газообразования и продуктов уплотнения. Сравнительная эффективность амидов щелочных металлов как ингибиторов крекинга представлена в табл. 1. По своей эффективности амиды щелочных металлов как ингибиторы располагаются в ряд $\text{LiNH}_2 > \text{KNH}_2 > \text{NaNH}_2$. Интересно отметить, что амид лития — эффективный ингибитор, в то время как металлический литий и гидроксид лития не являются ингибиторами крекинга углеводородов (¹⁻³).

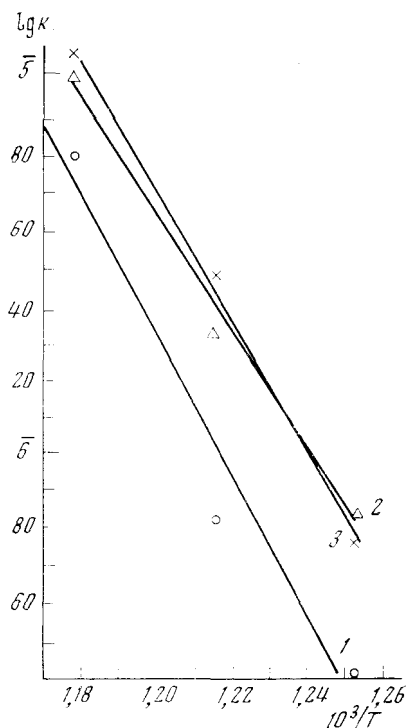


Рис. 3. Зависимость константы скорости от температуры

n-гептана. На рис. 3 представлена зависимость логарифма константы скорости ингибированной реакции крекинга *n*-гептана от величины обратной температуры. Энергия активации ингибированной реакции крекинга *n*-гептана, найденная по величине угла наклона прямой (рис. 3), составляет в случае амида лития 85 ккал/моль, амида калия 75 ккал/моль, амида натрия 77 ккал/моль.

Крекинг углеводородов является сложным цепным процессом, при котором генерируются свободные радикалы и другие активные промежуточ-

Исследование влияния температуры на ингибирование крекинга *n*-гептана показало, что амиды щелочных металлов эффективны как ингибиторы до 600° (рис. 1). Влияние времени на ингибирование крекинга амидами щелочных металлов представлено на рис. 2. Расчет значений констант скоростей и энергий активации реакции ингибированного крекинга *n*-гептана проводился по уравнению мономолекулярной реакции без учета коэффициента самоторможения реакции продуктами распада, так как опыты проводились при больших временах контакта (120 мин.):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x},$$

где x — доля разложившегося *n*-гептана в молях за время t , t — время контакта *n*-гептана с ингибитором, k — константа скорости, сек⁻¹.

В табл. 2 представлены данные для расчета эффективной энергии активации реакции ингибированного крекинга

Таблица 1

Эффективность амидов щелочных металлов как ингибиторов крекинга *n*-гептана
(температура 550° С, продолжительность 120 мин.,
концентрация ингибитора 1%)

Ингибитор	Объем газа, л на г/моль <i>n</i> -гептана	Уплотнение, масс. %	Разложение гептана, масс. %
Амид лития	2,19	Нет	5,61
Амид калия	3,66	»	14,43
Амид натрия	6,95	1,02	19,20
Без ингибитора	34,37	25,44	87,10

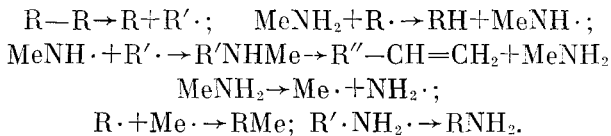
Таблица 2

Данные для расчета эффективной энергии активации ингибированной реакции крекинга *n*-гептана

Ингибитор	Т-ра, °К	Разложение <i>n</i> -гептана, м.д.	Константа скорости, сек ⁻¹
Амид натрия	798	0,0494	$6,77 \cdot 10^{-6}$
	823	0,1920	$2,87 \cdot 10^{-5}$
	848	0,5686	$1,16 \cdot 10^{-4}$
Амид калия	798	0,0570	$8,08 \cdot 10^{-6}$
	823	0,1440	$2,06 \cdot 10^{-5}$
	848	0,5171	$1,01 \cdot 10^{-4}$
Амид лития	798	0,0231	$2,71 \cdot 10^{-6}$
	823	0,0561	$6,77 \cdot 10^{-6}$
	848	0,3602	$6,17 \cdot 10^{-5}$

ные продукты, способствующие лавинообразному развитию реакции крекинга. Амиды щелочных металлов и продукты их диссоциации — щелочной металл и иминорадикал — подавляет развитие цепных реакций крекинга и, следовательно, скорость развития реакций, происходящих при крекинге, резко снижается.

Возможный механизм реакции ингибирования крекинга:



Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступило
7 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин и др., ДАН, т. 133, 134 (1960). ² А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1838. ³ Я. М. Паушкин, А. В. Топчиев и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2204. ⁴ Я. М. Паушкин, Ю. П. Лосев, П. Г. Ананьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1275. ⁵ J. M. Paushkin, Yu. P. Losev, P. G. Ananyev, Polymer Sci., Part C, № 22 (1968). ⁶ Я. М. Паушкин, Ю. П. Лосев, П. Г. Ананьев, Нефтехимия, т. 9, 1 (1969).