

Ю. П. ЛОСЕВ, академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН,
В. М. ХОРУЖИЙ, Д. И. МЕТЕЛИЦА

**КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАННОГО КРЕКИНГА *n*-ГЕПТАНА
ГИДРИДАМИ И БОРГИДРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Изучение торможения крекинга углеводородов имеет не только теоретическое, но и практическое значение, так как ряд нефтехимических процессов, таких как дегидрирование *n*-бутана, бутиленов, изопентана, изоамиленов, высших углеводородов C₈—C₁₂, этил- и изопропилбензола, протекает при высоких температурах 500—600°С и сопровождаются нежелательной побочной реакцией крекинга, что приводит к потерям исходного ценного

Таблица 1

Крекинг *n*-гептана в присутствии гидридов и боргидридов щелочных металлов (температура 600°С, время 45 мин., концентрация ингибитора 1%)

Ингибитор	Объем газа, л на 1 г-моль <i>n</i> -гептана	Количество продуктов уплотнения, масс. %	Количество разложившегося гептана, масс. %
NaN	11,88	3,08	34,50
NaNH ₂	9,14	1,49	25,57
KBH ₄	8,40	0,29	21,17
LiH	32,90	15,41	79,87
Без ингибитора	26,69	18,60	72,77

Таблица 2

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

Ингибитор	Т-ра, °К	Разложение <i>n</i> -гептана, м.д.	<i>k</i> , сек ⁻¹
Гидрид натрия	798	0,0889	1,30·10 ⁻⁵
	823	0,2391	2,73·10 ⁻⁵
	848	0,8046	2,26·10 ⁻⁴
Натрийборгидрид	798	0,1045	1,09·10 ⁻⁵
	823	0,3555	4,38·10 ⁻⁵
	848	0,6933	1,63·10 ⁻⁴
Калийборгидрид	798	0,0919	1,33·10 ⁻⁵
	823	0,2994	1,93·10 ⁻⁵
	848	0,7941	1,58·10 ⁻⁴

сырья и затрудняет выделение целевых продуктов. Возможность эффективного ингибирования крекинга углеводородов с помощью щелочных металлов и их гидроокисей была показана в 60-х годах (1, 3).

В качестве ингибиторов на модельной реакции крекинга *n*-гептана нами исследовались гидриды и боргидриды щелочных металлов. Опыты проводились в микроавтоклаве с рабочим объемом 10 мл. Гептан с ингибитором и без него нагревался при заданной температуре. По окончании опыта определялся объем газа, состав газа, количество разложившегося гептана и продуктов уплотнения. Состав газа и жидкой фракции определяли методом

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 гидроксида натрия, скорость газа-носителя 35 мл/мин, температура колонки при определении состава газа 30°С, состава жидкости 75°С, расшифровка пика, содержащего в сумме водород, воздух и метан проводилась на колонке, заполненной молекулярными ситами 13X.

Крекинг *n*-гептана в присутствии гидридов и боргидридов сопровождается значительным снижением газообразования и продуктов уплотнения (табл. 1), гидрид же лития не является ингибитором, что согласуется с работами Я. М. Паушкина, А. В. Топчиева (1²⁻³), которые показали, что металлический литий и гидроксид лития не являются ингибиторами крекинга углеводородов. Ингибитор в концентрации выше 1% вызывает увеличе-

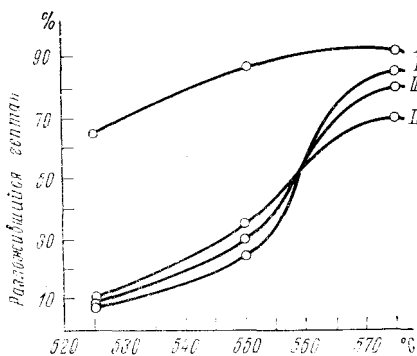


Рис. 1

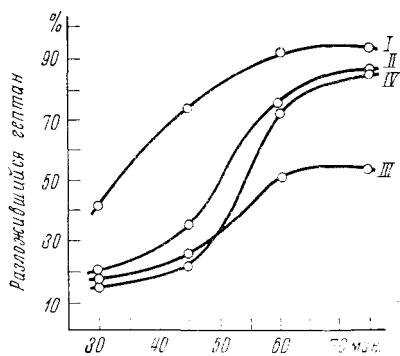


Рис. 2

Рис. 1. Влияние температуры на крекинг *n*-гептана с ингибиторами и без них (концентрация ингибитора 1%, время 120 мин.). Обозначения здесь и на рис. 2 и 3: I — без ингибитора; II — гидрид натрия; III — калийборгидрид; IV — натрийборгидрид

Рис. 2. Ингибирование крекинга *n*-гептана в течение различного времени (концентрация ингибитора 1%, температура 600°С)

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости от величины обратной температуры в присутствии ингибиторов

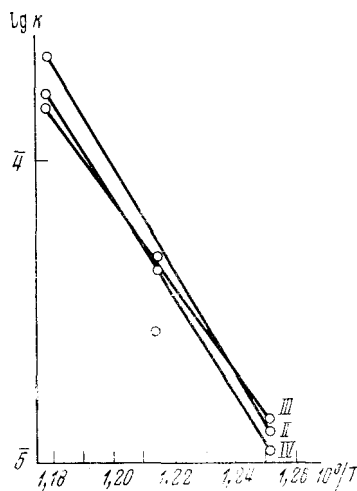


Рис. 3

ние газообразования, что объясняется протеканием параллельно с реакцией ингибирования реакции гидрокрекинга. Изучено влияние температуры и времени на крекинг *n*-гептана в присутствии ингибиторов (рис. 1, 2).

Расчет значений констант скоростей и энергий активации реакции ингибирования крекинга *n*-гептана проводился по уравнению мономолекулярной реакции без учета коэффициента самоторможения реакции продуктами распада:

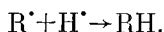
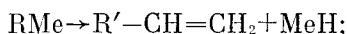
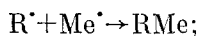
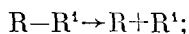
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x},$$

где x — доля разложившегося n -гептана за время, t , t — время контакта n -гептана с ингибитором, k — константа скорости в сек^{-1} .

В табл. 2 представлены данные для расчета эффективной энергии активации реакции крекинга n -гептана. На рис. 3 показана зависимость логарифма константы скорости ингибированной реакции крекинга n -гептана от величины обратной температуры. Энергия активации, найденная по величине угла наклона прямой (рис. 3), составляет 63—73 ккал/моль.

Крекинг углеводородов является сложным цепным процессом, при котором генерируются свободные радикалы, способствующие лавинообразному развитию реакций термического превращения. Подавление крекинга n -гептана гидридами и боргидридами щелочных металлов можно объяснить их взаимодействием со свободными радикалами, в результате чего происходит обрыв и скорость реакции крекинга снижается.

Возможный механизм реакции ингибирования



Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
18 IV 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.