

М. Г. ГОНИКБЕРГ, А. Е. ГАВРИЛОВА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

ТЕРМИЧЕСКИЙ И КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Имеющиеся в литературе сведения о влиянии давления на скорость термического крекинга индивидуальных парафиновых углеводородов (при постоянной температуре) относятся к области небольших давлений. В работе А. И. Динцеса (1) приведены данные, показывающие, что скорость термического распада *n*-бутана при 575° увеличивается при повышении давления с 3,9 до 10,8 атм. А. И. Динцес, В. Р. Жаркова, А. В. Жерко и А. В. Фрост (2) обнаружили замедление распада этана при повышении давления с 1 до 26 атм. и температуре 635°. Однако при 750 и 800° скорость распада этана повышается с давлением (в интервале давлений до 10 атм.) (3). Исследование термического распада *n*-гептана при 580° и давлении до 8,7 атм. (4) также обнаружило увеличение скорости реакции с повышением давления.

Исследования в области давлений порядка тысяч атмосфер ограничиваются одной лишь работой (5) по термическому распаду *n*-гексана при 1002 кг/см²; однако это исследование проведено лишь при одном указанном давлении и не позволяет поэтому сделать никаких выводов об изменении скорости процесса с давлением.

Влияние высокого давления на каталитический крекинг индивидуальных парафиновых углеводородов до настоящего времени не исследовалось. Имеющиеся в литературе данные о каталитическом крекинге под давлением (см. например (6)) относятся к различным температурам и позволяют судить о скорости крекинга (и деструктивного алкилирования) при одновременном изменении температуры и давления.

В настоящей работе было изучено влияние высокого давления на скорость термического и каталитического крекинга *n*-гептана и *n*-гексана*. Исследование проводилось в качающихся реакторах. Температура опытов поддерживалась постоянной в пределах ±2°. Продолжительность всех опытов составляла 3 часа; по истечении этого времени реактор быстро охлаждали водой.

Для исследования применяли *n*-гексан и *n*-гептан, перегнанные на ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок и очищенные методом хроматографической адсорбции.

Физические константы очищенного *n*-гексана: d_4^{20} 0,6594; n_D^{20} 1,3750 (по литературным данным (7): d_4^{20} 0,65937; n_D^{20} 1,37486); т. кип. 68,4—68,8° (760 мм).

Физические константы очищенного *n*-гептана: d_4^{20} 0,6832; n_D^{20} 1,3879 (по литературным данным (8): d_4^{20} 0,68376; n_D^{20} 1,38764); т. кип. 98,1—98,4° (760 мм).

* В работе принимали участие А. А. Олекунов и В. А. Кузнецов.

Продукты реакции разгонялись на ректификационной колонке указанной эффективности.

В опытах по каталитическому крекингу применялся алюмосиликатный катализатор, который перед опытом нагревали при 500° в токе воздуха в течение 3 час. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2.

Рассмотрение данных этих таблиц позволяет сформулировать следующие выводы.

Таблица 1

Крекинг *n*-гептана ($\tau = 3$ часа)

№ опыта	Загрузка <i>n</i> -гептана в г	Т-ра в °	Р в атм	Выход жидких продуктов	В том числе				Газ и жидк. прод. с т. кип. ниже 48° (по разности)	n_D^{20} остатка	$> C_7$ $< C_7$ ***
					фр. 48—76°	фр. 76—96°	фр. 96—99°	остаток			
в % к загрузке *											
а) Термический (под давлением <i>n</i> -гептана)											
14	35,45	420	480—760	68,3	5,2	4,2	19,7	30,1	40,8	1,4512	0,65
31	40,5	420	750—1120	78,9	4,7	3,7	28,6	32,0	31,0	1,4480	0,90
13	41,0	420	1000—1300	88,5	3,2	3,4	39,8	33,1	20,5	1,4370	1,40
12	45,0	420	1750—1980	94,2	2,1	1,9	56,6	26,5	12,9	1,4262	1,77
11	49,0	420	3100	96,7	1,4	2,1	59,3	27,0	10,2	1,4262	2,33
48	40,0	415	100—170	75,3	3,6	3,3	33,3	22,1	37,7	1,4556	0,54
б) Под давлением водорода											
40	40,0	415	350	94,0	1,0	2,5	71,8	4,2	20,5	1,4050	
39	40,0	415	740	87,7	1,4	3,0	65,1	3,0	27,5	1,4006	
38	40,0	415	1200	78,2	1,8	1,3	52,2	6,2	38,5	1,3920	
в) Каталитический** (под давлением <i>n</i> -гептана)											
52	30,0	420	330—550	62,4	2,4	4,8	35,0	6,6	51,1	1,4725	
49	38,5	420	950—1250	47,8	2,9	4,8	20,9	6,9	64,5	1,4712	
54	30,0	410	300—400	85,7	2,4	5,7	54,5	6,6	31,8	1,4281	
57	30,0	410	300—400	82,0	1,4	4,9	49,3	11,3	33,1	1,4112	
55	35,0	410	520—850	69,0	2,9	6,5	30,6	14,9	45,1	1,4236	
56	39,4	410	650—980	70,2	2,9	6,5	37,4	7,9	45,3	1,4480	
46	40,0	415	100—190	69,3	1,8	3,5	42,8	5,3	46,6	1,4625	
г) Каталитический под давлением водорода											
43	40,0	415	290	72,2	1,8	4,8	45,5	3,6	44,3	1,4358	
42	40,0	415	770	57,9	2,3	5,5	29,6	7,5	55,1	1,4032	
44	40,0	415	1240	51,7	1,6	5,5	29,4	5,3	61,2	1,3937	

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реакторов.

** В присутствии 30 вес. % алюмосиликатного катализатора. При этом исследовании не применялось давление выше 1250 атм. ввиду трудности точного сохранения соотношения катализатор : *n*-гептан при подкачивании в реактор *n*-гептана.

*** $> C_7$ — фракция с т. кип. выше 99°; $< C_7$ — продукты с т. кип. ниже 76°.

1. Скорость термического крекинга исследованных углеводородов (процент вступившего в реакцию исходного углеводорода) уменьшается с повышением давления. Выход низкокипящих продуктов крекинга снижается, и в продуктах крекинга растет относительное содержание более высококипящих углеводородов (по сравнению с исходными). Наблюдается также снижение коэффициента рефракции высококипящих продуктов крекинга с ростом давления.

2. Небольшое давление водорода тормозит, а высокое давление водорода ускоряет термический крекинг (ср. опыты №№ 48 и 40, 39, 38 в табл. 1, а также опыты №№ 51—53 и 55—58 в табл. 2). Значение коэффициента рефракции «остатка» при крекинге под высоким давлением водорода приближается к значению его для исходного углеводорода.

рода, что свидетельствует о весьма незначительном образовании углеводородов с большим числом атомов углерода.

3. Каталитический крекинг *n*-гептана на алюмосиликатном катализаторе ускоряется высоким давлением (ср. опыты №№ 52 и 49, №№ 54, 57 и 55, 56 в табл. 1).

4. Высокое давление водорода ускоряет каталитический крекинг на алюмосиликатном катализаторе.

Таблица 2

Крекинг *n*-гексана ($\tau=3$ часа)

№ опыта	Загрузка <i>n</i> -гексана в г	Т-ра в °	Р в атм.	Выход жидких продуктов	В том числе			Газ и жидк. прод. с т. кип. ниже 48° (по разности)	n_D^{20} остатка	$\frac{>C_6}{<C_6}$ ***
					Фр. 48—66°	Фр. 66—69°	остаток			
					в % к загрузке *					

а) Термический (под давлением *n*-гексана)

52	25,2	430	280—500	40,0	1,7	11,3				
53	30,6	430	420—700	54,3	2,4	20,0	26,3	51,3	1,4680	0,51
51	32,0	430	400—750	55,2	3,7	17,3	28,7	50,3	1,4608	0,57
45	40,0	430	750—980	71,8	2,5	32,4	29,4	35,7	1,4300	0,82
54	44,8	430	1520—1850	80,0	1,6	39,4	31,8	27,2	1,4335	1,17
35	24,0	420	140—180	78,5	3,2	52,9	16,9	27,0	1,4280	0,63
61	40,05	420	800—920	89,7	2,2	68,5	15,8	13,5	1,4150	1,17

б) Под давлением водорода

57	40,0	420	380	89,7	0,9	71,7	6,7	20,7	1,3865	
58	40,0	420	560	89,8	1,5	71,9	6,1	20,5	1,3839	
56	40,0	420	900	85,3	1,6	68,2	6,3	23,9	1,3809	
55	40,0	420	1230	83,3	1,4	68,0	6,0	24,6	1,3795	

в) Каталитический под давлением водорода **

67	40,0	415	200	74,7	10,3	42,0	8,0	39,7	1,4000	
64	40,0	415	380	76,5	13,1	41,9	7,7	37,3	1,3887	
66	40,0	415	890	59,8	13,6	24,9	6,6	54,9	1,3850	
65	40,0	415	1380	48,2	10,3	21,8	6,4	61,5	1,3802	

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реакторов.

** В присутствии 30 вес. % алюмосиликатного катализатора.

*** $>C_6$ — фракция с т. кип. выше 69°; $<C_6$ — продукты с т. кип. ниже 48°.

5. При каталитическом крекинге под давлением образуется больше изомеров исходных углеводородов и меньше высококипящих продуктов, чем при термическом крекинге в тех же условиях.

Следует подчеркнуть, что наблюдаемое торможение термического крекинга высоким давлением не может быть отнесено за счет смещения химического равновесия. Равновесие в наших опытах не достигалось. Это следует, в частности, из сопоставления результатов термического и каталитического крекинга при одинаковых давлениях и температурах. Так, при 420° и давлении 1000—1300 атм. при термическом крекинге доля неизмененного *n*-гептана составила 39,8% (опыт № 13), а при каталитическом — всего 20,9% (опыт 49); в этих же опытах выход газообразных и низкокипящих жидких продуктов распада составил, соответственно, 20,5 и 64,5% к исходному *n*-гептану. Необходимо учесть, что при высоких давлениях усиливаются реакции полимеризации, гидрирования и алкилирования, которые существенно снижают значение свободной энергии суммарного процесса термического крекинга под давлением.

Таким образом, настоящая работа показала, что наблюдавшееся рядом исследователей ускорение крекинга парафиновых углеводородов с повышением давления ограничивается областью низких давлений и что при высоких давлениях наблюдается уменьшение скорости термического распада.

Ускорение высоким давлением каталитического крекинга *n*-гептана отражает существенное различие между термическим и каталитическим процессами. Можно предположить, что при каталитическом процессе наиболее медленной стадией суммарного процесса, определяющей его скорость, является адсорбция углеводорода или иной вид взаимодействия его с катализатором.

Наблюдаемые закономерности термического крекинга при высоких давлениях могут быть объяснены на основе анализа схемы цепного механизма процесса. Однако рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящей работы.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
20 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Динцес, Усп. хим., 7, 405 (1938). ² А. И. Динцес, В. Р. Жаркова, А. В. Жерко, А. В. Фрост, ЖОХ, 7, 1063 (1937). ³ G. Egloff, The Reactions of Pure Hydrocarbons, N. Y., 1937. ⁴ W. G. Appleby, W. H. Avery, W. K. Beerbott, J. Am. Chem. Soc., 69, 2274 (1947). ⁵ J. N. Pearce, J. W. Newsome, Ind. Eng. Chem., 30, 588 (1938). ⁶ А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Я. М. Паушкин, И. М. Толчинский, ДАН, 86, 741 (1952). ⁷ A. Forziati, A. R. Glasgow, C. B. Willingham, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 129 (1946). ⁸ A. Forziati, F. D. Rossini, *ibid.*, 43, 473 (1949).