

Г. М. ПАНЧЕНКОВ и В. В. КРАСИВИЧЕВ

## КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ ДЕКАЛИНА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 14 XII 1953)

Как известно, декалин имеет два изомера, отвечающие различным строениям молекул и различным физическим свойствам. Молекула декалина состоит из двух нафтеновых колец, причем цис-изомер имеет «ваннообразную» форму, а транс-изомер «креслообразную».

Имевшийся в нашем распоряжении технический декалин представлял собой равновесную смесь обоих изомеров и имел следующие константы:  $d_4^{20}$  0,882,  $n_D^{20}$  1,4765, температурные пределы выкипания 179—196°.

Разделение смеси цис- и транс-изомеров декалина осуществлялось следующим образом. Высушенная над хлористым кальцием и металлическим натрием смесь перегонялась из колбы с дефлегматором, при этом собирались две фракции с пределами выкипания 182—187° и 189—195°. Полученные фракции подвергались ректификации на колонке в 35 теоретических тарелок. При этом были получены: цис-декалин с константами — т. кип. 193°,  $d_4^{20}$  0,895,  $n_D^{20}$  1,4810 и транс-декалин с константами — т. кип. 185°,  $d_4^{20}$  0,870,  $n_D^{20}$  1,4700.

В качестве катализатора был взят промышленный синтетический таблетированный алюмосиликатный катализатор. Реакция каталитического крекинга проводилась в печи с приспособлениями для подачи сырья и измерения температуры, описанными в работе одного из нас (1). Количество катализатора, загруженного в печь, равнялось 50 мл. Продолжительность каждого опыта 60 мин. По окончании опыта отложившийся на катализаторе «кокс» выжигался путем пропускания воздуха при 500—510°. Полученный жидкий катализат разгонялся в колбочке с дефлегматором.

За превращенную часть пропущенного декалина считали отгон до температуры, при которой начинает перегоняться декалин, а также «кокс» и газ. Количество полимеров, кипящих выше температуры кипения

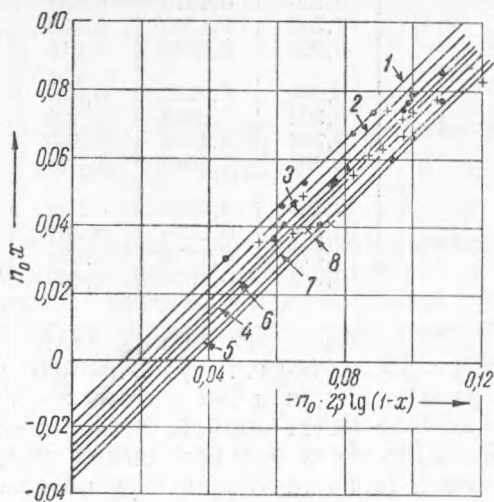


Рис. 1. 1—5 — транс- $C_{10}H_{18}$ : 1 — 450°, 2 — 460°, 3 — 470°, 4 — 480°, 5 — 490°. 6—8 — смесь цис- и транс- $C_{10}H_{18}$ : 6 — 470°, 7 — 480°, 8 — 490°

декалина, было всегда очень мало (не больше 1,5%), поэтому они не отгонялись, а включались в процент непревращенного декалина. Неизбежные небольшие потери включались в долю превращенного декалина. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Крекинг транс- и цис-декалина и равновесной смеси

Т-ра в °С	Объемн. скорость декалина	Колич. пропущ. декалина, мол/час	Колич. непревращ. декалина в долях от исходного (1-x)	Т-ра в °С	Объемн. скорость декалина	Колич. пропущ. декалина, мол/час	Колич. непревращ. декалина в долях от исходного (1-x)
Транс-декалин				Цис-декалин			
450	0,180	0,0566	0,446	460	0,180	0,0566	0,282
	0,298	0,0940	0,525		0,300	0,0945	0,392
	0,370	0,1165	0,556		0,488	0,1540	0,490
	0,638	0,2010	0,665	470	0,176	0,0554	0,262
	0,725	0,2280	0,680		0,364	0,1145	0,405
460	0,180	0,0566	0,379	0,488	0,1540	0,457	
	0,300	0,0945	0,490	480	0,180	0,0566	0,234
	0,488	0,1540	0,575		0,376	0,1185	0,385
	0,636	0,2000	0,630		0,498	0,1565	0,435
470	0,204	0,0655	0,387	490	0,180	0,0566	0,216
	0,176	0,0554	0,341		0,372	0,1170	0,357
	0,296	0,0935	0,442	0,500	0,1575	0,398	
	0,306	0,0965	0,450	Равновесная смесь изомеров декалина			
	0,364	0,1145	0,496	470	0,176	0,0554	0,317
	0,488	0,1540	0,546		0,364	0,1145	0,468
	0,530	0,1670	0,564		0,488	0,1540	0,538
0,587	0,1850	0,592	480	0,180	0,0566	0,298	
0,703	0,2220	0,617		0,376	0,1185	0,440	
0,180	0,0566	0,320		0,498	0,1565	0,505	
480	0,302	0,0959	0,424	490	0,180	0,0566	0,261
	0,376	0,1185	0,468		0,372	0,1170	0,421
	0,498	0,1565	0,528		0,500	0,1575	0,467
490	0,180	0,0566	0,283				
	0,308	0,0970	0,382				
	0,372	0,1170	0,433				
	0,500	0,1575	0,485				

Из приведенных данных видно, что при одинаковых температурах и скорости подачи транс-изомер декалина имеет меньшую степень превращения, чем цис-изомер; степень превращения равновесной смеси изомеров имеет промежуточное значение. При крекинге цис-декалина наблюдается и больший выход газа, чем при крекинге транс-декалина; выход газа при крекинге равновесной смеси изомеров декалина имеет промежуточное значение.

Если рассматривать реакцию крекинга декалинов как гетерогенную реакцию первого порядка при условии, что реагирующие вещества адсорбируются слабо, а некоторые продукты реакции сильно, то применимо уравнение

$$k = n_0 \frac{B}{lb} [-\lg(1-x) - x], \quad (1)$$

где  $k$  — кажущаяся константа скорости;  $n_0$  — число грамм-молекул, поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны;  $b$  — адсорбционный коэффициент декалина;  $B = \sum \nu_i b_i$  — сумма произведений стехиометрических коэффициентов на адсорбционные коэффициенты

продуктов, тормозящих процесс;  $l$  — длина реакционного пространства;  $x$  — количество превратившегося декалина в относительных единицах;

Общий метод вывода уравнений кинетики химических реакций в потоке был дан в работах (2). Хорошая применимость уравнения (1) к реакции крекинга как индивидуальных углеводородов, так и их смесей была показана в работах (3). Уравнение (1) в координатах  $y = n_0 x$  и  $z = -n_0 \ln(1 - x)$  представляет уравнение прямой, отсекающей на оси ординат отрезок  $K = k \frac{bl}{B}$ .

На рис. 1 и 2 показана хорошая применимость уравнения (1) к полученным экспериментальным данным по каталитическому крекингу декалина.

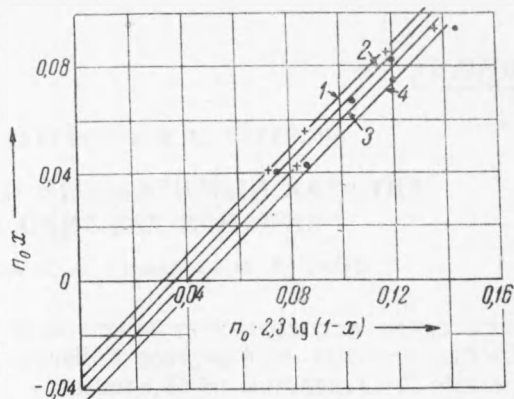


Рис. 2. Цис- $C_{10}H_{18}$ . 1—460°, 2—470°, 3—480°, 4—490°

Значения кажущихся констант скоростей  $K$  приведены в табл. 2. Полученные данные показывают, что цис-декалин имеет наибольшие константы скорости; кажущиеся константы скорости крекинга смеси декалинов близки к константам транс-декалина.

Таблица 2

Т-ра в °С]	Кажущиеся константы скоростей $K$		
	цис-декалина	транс-декалина	равновесн. смеси цис- и транс-декалинов
450	—	0,015	—
460	0,0308	0,0185	—
470	0,0354	0,0225	0,0250
480	0,0400	0,0274	0,0293
490	0,0458	0,0332	0,0345

Зная температурную зависимость кажущейся константы скорости крекинга декалинов, легко рассчитать энергии активации соответствующих реакций. Энергия активации реакции каталитического крекинга цис-декалина оказалась равной 14 700 кал/моль, транс-декалина 22 200 кал/моль и равновесной смеси изомеров 18 400 кал/моль. Наибольшее значение энергии активации имеет для реакции крекинга транс-декалина, что, повидимому, объясняется необходимостью перестройки скелета молекулы для облегчения адсорбции на поверхности катализатора.

Московский нефтяной институт  
им. И. М. Губкина

Поступило  
25 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. М. Панченков, Е. П. Кузнецова, ДАН, 87, 65 (1952). <sup>2</sup> Г. М. Панченков, ЖФХ, 22, 209 (1948); 26, 454 (1952); 27, 596 (1953). <sup>3</sup> Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 6, 105 (1948); К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, там же, № 11, 133 (1948); ДАН, 74, 1109 (1950); М. Батталова, Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, ЖФХ, 26, 903 (1952); Г. М. Панченков, В. С. Третьякова, ДАН, 87, 237 (1952).