

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. АНДРЕЕВ, Т. И. АНДРИАНОВА, Б. В. КЛИМЕНКО, О. В. КРЫЛОВ,
член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ и М. М. САХАРОВ

**ИЗУЧЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА
УГЛЕВОДОРОДОВ РАДИОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Механизм химических реакций каталитического крекинга и образования молекул с разветвленной структурой недостаточно исследован. Наряду с разрывом межуглеродных связей происходят различные вторичные процессы: перераспределение водорода, изомеризация, алкилирование, полимеризация и др.

Изучение их обычными химическими методами встречает серьезное затруднение из-за большой сложности процесса. Более обещающим представляется применение изотопных методов. Для изучения вторичных реакций, связанных с изменением углеродного скелета, особенно ценным должно быть применение долгоживущего радиоактивного углерода C^{14} .

Радиохимический метод изучения вторичных реакций каталитического крекинга состоит во введении в реактор одновременно с крекируемым углеводородом одного из продуктов крекинга, меченного радиоуглеродом C^{14} , с последующим радиометрическим анализом основных продуктов крекинга.

Для опытов применялась установка, позволявшая без потерь разделять жидкие и газообразные продукты крекинга (1). Подача жидких углеводородов осуществлялась при помощи стеклянного поршневого насоса, приводимого в движение часовым механизмом. Подача газообразных веществ в реактор производилась при помощи автоматического устройства, состоящего из газовой бюретки, снабженной уравнительным сосудом с ртутью, реометра и подъемного механизма. Включение и выключение электромотора подъемного механизма осуществлялось ртутным реометром, в нижнюю часть которого были впаяны два платиновые контакта.

Проведенные опыты показывают, что превращения молекул углеводорода в условиях каталитического крекинга не завершаются за один акт адсорбции на поверхности катализатора. Первичные продукты распада молекул углеводородов могут десорбироваться в газовую фазу и затем вновь адсорбироваться, вступая в последующие реакции гидрирования, деструктивного алкилирования, полимеризации и др.

Превращения меченого этана при крекинге *n*-гексана на алюмосиликатном катализаторе. Было интересно выяснить, в каких реакциях участвует этан, являющийся одним из продуктов первичных реакций распада *n*-гексана. Опыт проводился при 520°. Объем алюмосиликатного катализатора был взят равным 95 мл, объемная скорость подачи жидкого *n*-гексана 0,47, объемная скорость газообразного этана 1,66.

В течение 1 часа через вертикально расположенный слой алюмосиликатного катализатора было пропущено 29,4 г паров *n*-гексана

с примесью 158 см³ радиоактивного этана, обладавшего удельной активностью 5,94 мкС/мм и полной радиоактивностью 41,8 мкС. Газообразные продукты крекинга разделялись на колонке глубокого охлаждения на фракции (1).

Определение содержания непредельных в каждой из фракций С₂, С₃, С₄ и С₅ производилось путем поглощения непредельных углеводородов в небольшой части фракции раствором сернокислой ртути в 20% серной кислоте. Вся жидкость, оставшаяся после отгонки фракции С₅, была принята за фракцию С₆; кокс определялся сжиганием. Газообразные продукты крекинга, за исключением небольшой по величине фракции С₂, очищались от захвата радиоактивного этана экстракцией последнего нерадиоактивным этаном.

Эти опыты показали, что при каталитическом крекинге *n*-гексана при 520° в присутствии этана разложение *n*-гексана достигает 12,4%, а количество вступившего в реакцию радиоактивного этана 9,0%.

В табл. 1 приведены данные по количеству и удельной радиоактивности полученных продуктов и по распределению исходной радиоактивности этана между продуктами крекинга *n*-гексана.

Таблица 1

Полученные углеводороды	Количество в мм	Уд. радиоактивность мкС/мм	Активность в % от исходн. активности этана
СН ₄	4,7	0,004	0,04
С ₂ Н ₄	3,3	0,06	0,5
С ₂ Н ₆	14,8	2,6	91
С ₃ Н ₆	23,6	0	0
С ₃ Н ₈	28,2	0,05	3,4
С ₄ Н ₈	1,9	0	0
С ₄ Н ₁₀	7,30	0,11	2
С ₅ Н ₁₀	0,8	0	0
С ₅ Н ₁₂	1,3	0,4	1,2
С ₆	300	0,002	1,5

Таблица 2

Полученные углеводороды	Количество в мм	Уд. радиоактивность в мкС/мм	Активность в % от исходн. активности этилена
СН ₄	4,5	0,8	5,5
С ₂ Н ₄	9,3	4,7	67,0
С ₂ Н ₆	3,7	0,14	0,8
С ₃ Н ₆	20,0	0	0
С ₃ Н ₈	26,0	0,21	8,4
С ₄ Н ₈	1,1	1,36	2,3
С ₄ Н ₁₀	5,9	0,18	1,6
С ₅ Н ₁₀	0,7	4,14	4,5
С ₅ Н ₁₂	6,0	0,25	2,3
С ₆	174,0	0,02	5,3

Интересным результатом опыта является то, что все непредельные продукты крекинга, кроме этилена, практически нерадиоактивны. Радиоактивность кокса, полученного в этом опыте в количестве 0,063 г, составляла 0,6% от исходной радиоактивности этана. На основании этого можно сделать вывод, что этан в образовании кокса принимает небольшое участие.

Для объяснения образования в условиях опыта радиоактивных предельных углеводородов: пропана, бутанов и пентанов приходится допустить, что в условиях каталитического крекинга имеет место заметная реакция деструктивного алкилирования этаном *n*-гексана и продуктов распада молекул *n*-гексана, например:



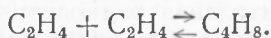
Константа равновесия указанной реакции при 800° К составляет 0,94.

Превращения этилена, меченного изотопом С¹⁴, при каталитическом крекинге *n*-гексана. Для изучения вторичных реакций этилена, являющегося продуктом первичных завершенных реакций крекинга *n*-гексана, были поставлены опыты по каталитическому крекингу *n*-гексана в присутствии этилена, меченного С¹⁴. Опыт проводился при 520°. Объемная скорость подачи *n*-гексана равнялась 0,20. Над катализатором было пропущено в течение часа 18,3 г *n*-гексана и 135 см³ НТД этилена с удельной радиоактивностью

0,485 $\mu\text{C}/\text{мл}$ и полной активностью 65,2 μC . В опыте подвергалось разложению 17,9% *n*-гексана, и 33% радиоактивного этилена вступило в реакции. В табл. 2 приведены данные одного из опытов.

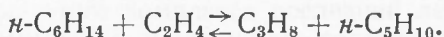
Все газы, за исключением метана, подвергались специальной очистке от захвата радиоактивного этилена.

Радиоактивность непредельных углеводородов, повидимому, объясняется протеканием реакций сополимеризации этилена, меченного C^{14} , с непредельными продуктами крекинга *n*-гексана этиленом, пропиленом и бутиленами, возможно, в момент их образования при распаде *n*-гексана, например по уравнению



Константа равновесия для полимеризации этилена при температуре 800° К равняется 0,53. Из непредельных продуктов крекинга наибольшей радиоактивностью обладали пентены, которые, повидимому, образуются в результате сополимеризации этилена и пропилена, концентрация которых в продуктах крекинга велика.

Незначительная радиоактивность этана указывает на то, что реакция гидрирования этилена в условиях каталитического крекинга *n*-гексана протекает медленно. Радиоактивность пропана, бутанов и пентанов проще всего объясняется реакцией деструктивного алкилирования *n*-гексана и продуктов распада *n*-гексана радиоактивным этиленом. Например:



Константа равновесия деструктивного алкилирования для указанной реакции при 800° К равняется 16,3 (константа равновесия вычислась по значениям свободных энергий образования газообразных углеводородов (3)).

Удельная радиоактивность фракции C_6 составляла 0,02 $\mu\text{C}/\text{мМ}$, что на порядок выше радиоактивности этой же фракции в опыте с этаном, меченным C^{14} . Сравнительно высокая радиоактивность кокса показывает важную роль непредельных углеводородов в процессе коксообразования. Сопоставляя этот результат с нашими данными по адсорбции непредельных углеводородов, следует сделать вывод, что процесс коксообразования идет через стадию хемосорбции и полимеризации олефинов на поверхности алюмосиликатного катализатора.

Превращения пропилена, меченного изотопом углерода C^{14} , при каталитическом крекинге изооктана. Опыт проводился при 500°. Пропущены 20 мл изооктана и 304 мл радиоактивного пропилена с удельной радиоактивностью 0,73 $\mu\text{C}/\text{мМ}$ и общей активностью 10,0 μC через слой алюмосиликатного катализатора объемом 100 мл. Продолжительность опыта 32 мин., объемная скорость подачи изооктана 0,38. Разложению подверглось 53,4% пропущенного изооктана, и различным превращениям подверглось 82% пропущенного активного пропилена, включая потери при очистке.

Продукты крекинга изооктана в смеси с радиоактивным пропиленом анализировались, и определялось количество фракций и рас-

Таблица 3

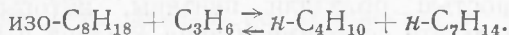
Полученные углеводороды	Количество в мМ	Уд. радиоактивность в $\mu\text{C}/\text{мМ}$	Активность в % от исходн. активности пропилена
CH_4	18,2	0,01	1,8
C_2H_4	3,1	0,1	3,1
C_2H_6	4,3	0,01	0,4
C_3H_8	18,3	0,1	18,3
C_3H_6	14,5	0,21	30,5
C_4H_8	15,0	0,02	3,0
C_4H_{10}	44,5	0,04	17,8
C_5H_{10}	5,1	0,08	4,1
C_5H_{12}	7,3	0,06	4,4
C_7	8,15	0,01	0,8
C_8	56,15	0,01	5,6

пределение активности в процентах от общей исходной радиоактивности. Эти данные приведены в табл. 3.

Углеводороды фракций C_1 , C_2 , C_4 , C_5 очищались от возможной примеси пропилена вышеописанным методом экстракции; фракции C_7 и C_8 не очищались методом экстракции.

На основании данных, приведенных в табл. 3, можно сделать следующие выводы.

Наиболее высокой радиоактивностью обладает пропан. Это указывает на интенсивно идущую реакцию гидрирования пропилена в условиях каталитического крекинга. Весьма интересной в теоретическом отношении является значительная радиоактивность бутана, составляющая 17,8% от исходной активности пропилена. Образование радиоактивного бутана может идти путем деструктивного алкилирования радиоактивного пропилена, например по реакции:



Константа равновесия этой реакции при $800^\circ K$ равняется 12,9.

Полученный на алюмосиликатном катализаторе кокс (содержащий 0,223 г углерода) обладал заметной радиоактивностью — 4,45% от исходной активности пропилена. Этот факт подтверждает сделанный нами ранее вывод об образовании кокса в основном полимеризацией непредельных продуктов крекинга.

Поступило
9 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Клименок, Е. А. Андреев, В. А. Гордеева, ДАН, 95, № 1 (1954). ² Е. А. Андреев, Б. В. Клименок и др., ДАН, 94, № 6 (1954). ³ В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1950.