Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ХИМИЯ

Е. А. АНДРЕЕВ, Т. И. АНДРИАНОВА, О. В. КРЫЛОВ и М. М. САХАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДА C^{14}

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 II 1955)

В работах ([1, 2]) мы описали аппаратуру, метод исследования и изложили результаты изучения каталитического крекинга изооктана и *н*-гексана, а также показали, что реакция обмена углеродом между простейшими углеводородами в условиях каталитического крекинга не идет или происходит с ничтожно малыми скоростями. В статье ([3]) мы привели результаты по изучению вторичных реакций каталитического крекинга *н*-гексана в присутствии меченных C^{14} этана и этилена и крекинга изооктана совместно с пропиленом, меченным C^{14}. Выбор меченых углеводородов определялся тем, что этан и этилен являются первичными продуктами крекинга *н*-гексана, а пропилен — первичным продуктом крекинга изооктана.

В данной статье приведены результаты исследования вторичных реакций каталитического крекинга изооктана при добавлении метана, пропана и изобутилена, меченных изотопом углерода C^{14}.

Превращения метана, меченного C^{14}, при крекинге изооктана при 500°. Существенно было выяснить реакционную способность метана, являющегося одним из первичных продуктов распада изооктана, и возможность прямого алкилирования метана непредельными продуктами крекинга изооктана.

Каталитический крекинг изооктана проводился над 100 мл алюмосиликата в струе в присутствии метана, меченного C^{14}. Всего было проведено два опыта (см. табл. 1).

Таблица 1

Условия опыта	Опыт № 1	Опыт № 2
Температура в °С	500	500
Объемная скорость изооктана	0,32	0,36
Продолжительность опыта в мин.	29	42,5
Пропущено изооктана в г	11,07	17,6
Пропущено метана в мл .	190,8 (173 μк)	197,5 (178 μк)
Превращения изооктана в %	23	24

В первом опыте ни обмен углеродом между метаном и изооктаном, ни алкилирование продуктов крекинга не имели места. Во втором опыте радиоактивный углерод содержался в небольших количествах (доли процента) в продуктах крекинга. Отметим, что для просчитанных мишеней измеряемый счет составлял 2—3 импульса в минуту на 1 мг карбоната бария, несмотря на значительную радиоактивность использованного

в каждом опыте метана (см. табл. 1). Общее количество прореагировавшего метана не превышало 3%. Опыты показали малую реакционную способность метана при довольно значительных превращениях изооктана. На основании результатов опытов совместного крекинга изооктана и метана мы пришли к выводу, что наблюдавшаяся нами [3] высокая радиоактивность фракции C_4 в опыте по крекингу изооктана в присутствии меченного C^{14} пропилена не может быть объяснена реакцией прямого алкилирования метана пропиленом.

Превращения пропана, меченного C^{14}, при каталитическом крекинге изооктана при 500°. Интересно было выяснить, в каких реакциях участвует пропан, являющийся продуктом первичных реакций каталитического крекинга изооктана. Были совместно пропущены 30 мл изооктана и 524 мл (НТД) пропана с удельной радиоактивностью 0,69 μк на 1 ммол и общей радиоактивностью 16,2 μк через 100 мл алюмосиликатного катализатора при температуре 500°. Продолжительность опыта была 1 час, объемная скорость подачи изооктана 0,30. Анализом продуктов крекинга было установлено, что подверглось разложению 47,2% изооктана и вступило в реакции 25,6% пропущенного радиоактивного пропана.

В табл. 2 приведены данные вышеупомянутого опыта по распределению радиоактивности между продуктами реакции.

Таблица 2

Распределение радиоактивности в продуктах крекинга изооктана в присутствии искусственно введенного пропана, меченного C^{14}

Углеводород	Колич. в ммол	Удельн. радиоактивн. в μк/ммоль	Радиоактивн. в % от исходн. радиоактивн. пропана
CH_4	20,3	0,0019	0,25
C_2H_4	3,93	0,031	0,76
C_2H_6	3,12	0,007	0,19
C_3H_6	20,2	0,02	2,6
C_3H_8	37,6	0,30	67,8
C_4H_8	14,5	0,014	1,27
C_4H_{10}	46,7	0,025	7,3
C_5H_{10}	3,7	0,12	2,77
C_5H_{12}	10,8	0,042	2,8
C_7	9,33	0,028	1,5
C_8	85,9	0,0075	3,8
Кокс	—	—	0,9

Углеводороды фракций C_1, C_2, C_4 и C_5 подвергались однократной очистке посредством метода «экстракции». Как видно из табл. 2, радиоактивностью в большей или меньшей степени обладали все продукты крекинга.

Наличие радиоактивности во всех продуктах крекинга изооктана указывает на то, что радиоактивный пропан, искусственно введенный в реактор при крекинге изооктана, участвует в той или иной мере в самых разнообразных реакциях: с одной стороны, возможен крекинг самого пропана с образованием более легких молекул и, с другой,— соединение пропана с другими углеводородами с образованием более тяжелых молекул (сюда могут относиться реакции деструктивного алкилирования).

Полученный на алюмосиликатном катализаторе кокс обладал небольшой радиоактивностью 0,9%. Следовательно, пропан как таковой принимает малое участие в процессе коксообразования.

Превращения изобутилена, меченного C^{14}, при каталитическом крекинге изооктана при 500°. Было поставлено два параллельных опыта при 500°. Объем алюмосиликатного

катализатора 100 мл. В первом опыте катализатор предварительно обезвоживался в токе азота в течение 2 час. при 500°, а во втором опыте при 560°. Продолжительность первого опыта 33 мин., второго опыта 27 мин.; объемные скорости изооктана равны, соответственно, 0,326 и 0,348.

Продукты крекинга изооктана в смеси с частично непрореагировавшими изооктаном и изобутиленом фракционировались и определялась величина фракций, их состав и распределение радиоактивности во всех продуктах крекинга изооктана (выраженное в процентах от суммарной радиоактивности).

В первом опыте подверглось разложению 39% пропущенного изооктана, во втором опыте разложилось 37% изооктана. В табл. 3 приведены данные по распределению радиоактивности в продуктах реакции опыта № 2.

Таблица 3

Распределение радиоактивности в продуктах крекинга изооктана в присутствии изобутилена, меченного C^{14}

Углеводород	Колич. в ммол.	Удельн. радиоактивн. в μк/ммоль	Радиоактивн. в % от суммарн. радиоактивн. продуктов крекинга
CH_4	9,9	0,20	18,2
C_2H_4	0,9	0,29	2,48
C_2H_6	1,3	0,23	2,70
C_3H_6	9,5	0,06	5,20
C_3H_8	2,3	0,03	0,60
C_4H_8	10,5	0,24	23,90
C_4H_{10}	27,3	0,12	32,60
C_5H_{10}	0,3	0,13	0,40
C_5H_{12}	7,5	0,12	9,10
C_7 и C_8	60,2	0	—
Кокс	—	—	4,77

Количество изобутилена, меченного C^{14}, вступившего в реакцию, составляло в первом опыте 66%, во втором опыте 73,1%.

Фракции C_1 и C_2 дважды очищались методом экстракции от примеси изобутилена. Фракции C_2 и C_5 вследствие малого количества их очистке

Таблица 4

Свободные энергии и константы равновесия реакций деструктивного алкилировани при 800° К

Реакция	ΔZ°, кал/моль	K
Изо-C_8H_{18} + C_3H_8 ⇄ $н$-C_4H_{10} + изо-C_7H_{16} 2,2-диметилпентан	—6140	47,5
Изо-C_8H_{18} + C_3H_8 ⇄ изо-C_4H_{10} + изо-C_7H_{16} 2,2-диметилпентан	—4820	20,7
Изо-C_8H_{18} + C_3H_8 ⇄ $н$-C_5H_{12} + изо-C_6H_{14} 2,2-диметилбутан	—7630	121
Изо-C_8H_{18} + изо-C_4H_8 ⇄ изо-C_5H_{12} + $н$-C_7H_{14} 2-метил-1-гептанбутан	—4110	13,3
Изо-C_8H_{18} + изо-C_4H_8 ⇄ изо-C_5H_{10} + изо-C_7H_{16} 2-метил-2,2-диметил-1-бутенпентан	—3650	9,9

методом экстракции не подвергались. Наиболее высокой радиоактивностью обладали бутаны как в первом, так и во втором опыте (соответственно, 34,5 и 33,6%). Следовательно, в условиях каталитического крекинга интенсивно протекает реакция гидрирования изобутилена. Вы-

сокая радиоактивность метана и заметная радиоактивность пропилена указывают, повидимому, на протекание реакции распада изобутилена в условиях опыта. Довольно значительная радиоактивность кокса при малом его количестве, составлявшая в двух параллельных опытах, соответственно, 4,8 и 5,4% от общей радиоактивности продуктов реакции, указывает на участие изобутилена в образовании кокса и подтверждает важную роль олефинов в этом процессе.

С использованием данных работы В. В. Коробова и А. В. Фроста ([4]) были рассчитаны свободные энергии и константы равновесия реакций деструктивного алкилирования изооктана пропаном и изобутиленом при 800° (см. табл. 4).

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что указанные реакции деструктивного алкилирования изооктана пропаном и изобутиленом могут протекать при высоких температурах каталитического крекинга. Это было нами подтверждено методом меченых атомов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
11 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. В. Клименок, Е. А. Андреев, В. А. Гордеева, ДАН, 94, № 2 (1954). [2] Б. В. Клименок, Е. А. Андреев, О. В. Крылов, ДАН, 95, № 1 (1954). [3] Е. А. Андреев, Т. И. Андрианова и др., ДАН, 96, № 4 (1924). [4] В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, 1949.