



*Р. З. Магарил*

# **Теоретические основы химических процессов переработки нефти**

*Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия для студентов вузов,  
обучающихся по специальности  
«Химическая технология переработки нефти и газа»*



*Ленинград "ХИМИЯ"  
Ленинградское отделение  
1985*

ФН743

М 123

УДК 665.6(07)

**Магарил Р. З.**

**М123** Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов.— Л.: Химия, 1985, 280 с.

Рассмотрен химический состав нефтей, даны механизм, кинетика и термодинамика основных термических и каталитических процессов переработки нефти, описаны катализаторы, изложены основы управления процессами.

Предназначена в качестве учебного пособия по курсам «Химия нефти», «Технология нефти» и «Технология нефтехимического синтеза» для студентов нефтяных вузов и факультетов. Может быть полезна аспирантам, инженерам и научным работникам нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Библиогр. 92 назв. Ил. 25. Табл. 90

М  $\frac{2803020100-077}{050(01)-86}$  77-85

6П7.48

**Рецензенты.** 1. Кафедра нефтехимического синтеза МИНХ и ГП им. И. М. Губкина (докт. хим. наук проф. *С. В. Адельсон*).  
2. Докт. хим. наук проф. *В. Н. Перченко* (ИНХС АН СССР)

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	7
<b>1. Введение. Химический состав нефтей . . . . .</b>	<b>8</b>
1.1. Фракционный состав нефтей . . . . .	8
1.2. Бензиновые фракции . . . . .	9
1.2.1. Групповой состав . . . . .	9
1.2.2. Алканы . . . . .	9
1.2.3. Циклоалканы . . . . .	11
1.2.4. Арены . . . . .	14
1.2.5. Гетероатомные соединения . . . . .	14
1.2.6. Влияние химического состава бензинов на их детонационные свойства . . . . .	16
1.3. Фракции легкого газойля . . . . .	17
1.3.1. Групповой и структурно-групповой состав . . . . .	17
1.3.2. Алканы . . . . .	19
1.3.3. Циклоалканы . . . . .	19
1.3.4. Арены . . . . .	21
1.3.5. Гетероатомные соединения . . . . .	22
1.3.6. Влияние химического состава на некоторые свойства газойлей . . . . .	25
1.4. Масляные фракции . . . . .	27
1.4.1. Алканы . . . . .	28
1.4.2. Циклоалканы . . . . .	28
1.4.3. Арены . . . . .	29
1.4.4. Гетероатомные соединения . . . . .	30
1.5. Гудроны . . . . .	31
1.5.1. Групповой состав . . . . .	31
1.5.2. Твердые углеводороды . . . . .	31
1.5.3. Циклоалканы . . . . .	32
1.5.4. Арены . . . . .	32
1.5.5. Смолы . . . . .	32
1.5.6. Асфальтены . . . . .	34
1.5.7. Металлорганические соединения . . . . .	35
<b>1. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ . . . . .</b>	<b>36</b>
<b>2. Основы теории газофазных термических реакций углеводородов . . . . .</b>	<b>36</b>
2.1. Молекулярные реакции . . . . .	36
2.2. Термический распад молекул на радикалы . . . . .	37
2.3. Бимолекулярное образование радикалов . . . . .	39
2.4. Реакции радикалов . . . . .	40
2.4.1. Замещение (отрыв атома водорода) . . . . .	41
2.4.2. Присоединение . . . . .	42
2.4.3. Распад . . . . .	43
2.4.4. Изомеризация . . . . .	44
2.4.5. Рекомбинация и диспропорционирование . . . . .	46
2.5. Соотношение скоростей реакций радикалов . . . . .	47
2.6. Цепные реакции . . . . .	48
2.6.1. Термины теории неразветвленных реакций . . . . .	48

2.6.2. Кинетика неразветвленных реакций . . . . .	50
2.6.3. Влияние продуктов реакции на ее кинетику . . . . .	52
<b>2.7. Радикальные нецепные реакции . . . . .</b>	<b>54</b>
<b>3. Термические превращения углеводов в газовой фазе . . . . .</b>	<b>54</b>
3.1. Алканы . . . . .	54
3.2. Циклоалканы . . . . .	59
3.3. Алкены . . . . .	61
3.3.1. Этилен . . . . .	62
3.3.2. Пропен . . . . .	62
3.3.3. Алкены с четырьмя и более атомами углерода в молекуле . . . . .	63
3.4. Диены, триены и алкины . . . . .	67
3.5. Арены . . . . .	72
3.6. Сложные углеводородные смеси . . . . .	75
3.7. Образование пироуглерода . . . . .	78
3.8. Основы управления процессом пиролиза . . . . .	83
3.8.1. Температура . . . . .	83
3.8.2. Давление . . . . .	85
3.8.3. Время реакции . . . . .	86
3.8.4. Сырье . . . . .	88
3.8.5. Особенности пиролиза в присутствии водорода . . . . .	95
<b>4. Термические превращения углеводов в жидкой фазе . . . . .</b>	<b>100</b>
4.1. Особенности термических реакций в жидкой фазе . . . . .	100
4.1.1. Концентрация реагирующих веществ . . . . .	100
4.1.2. Клеточный эффект . . . . .	100
4.1.3. Влияние сольватации . . . . .	103
4.2. Образование нефтяного кокса . . . . .	105
4.3. Основы управления процессами термической переработки нефтяного сырья при наличии жидкой фазы . . . . .	113
4.3.1. Замедленное коксование . . . . .	113
4.3.2. Коксование в слое теплоносителя . . . . .	115
4.3.3. Термический крекинг . . . . .	116
4.3.4. Производство окисленных битумов . . . . .	118
<b>II. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ . . . . .</b>	<b>123</b>
<b>5. Основы технического катализа . . . . .</b>	<b>123</b>
5.1. Катализаторы и каталитические реакции . . . . .	123
5.1.1. Энергия активации каталитической реакции . . . . .	124
5.1.2. Классификация каталитических реакций и катализаторов . . . . .	125
5.1.3. Гомогенный и гетерогенный катализ . . . . .	126
5.1.4. Активность и селективность катализаторов . . . . .	126
5.1.5. Стабильность катализаторов . . . . .	127
5.2. Кинетика газофазных реакций в присутствии твердых катализаторов . . . . .	128
5.3. Реакции на пористом катализаторе . . . . .	137
5.4. Реакции на твердом катализаторе при наличии жидкой фазы . . . . .	138
5.5. Реакции, катализируемые жидким катализатором . . . . .	140
5.6. Кислотный катализ . . . . .	141
5.6.1. Кислоты и сила кислот . . . . .	141
5.6.2. Основность углеводов . . . . .	143
5.6.3. Функция кислотности и скорость реакции . . . . .	144
5.6.4. Влияние среды на кинетику реакции с участием ионов . . . . .	145
5.6.5. Свойства карбкатионов . . . . .	147
<b>6. Алкилирование изоалканов алкенами . . . . .</b>	<b>154</b>
6.1. Термодинамика и механизм процесса . . . . .	154
6.2. Основы управления процессом . . . . .	158
6.2.1. Катализаторы . . . . .	159

6.2.2. Сырье . . . . .	161
6.2.3. Температура . . . . .	164
6.2.4. Содержание изобутана . . . . .	165
6.2.5. Контакт между фазами и время реакции . . . . .	166
6.2.6. Давление . . . . .	167
<b>7. Полимеризация алкенов с целью получения компонента бензина . . . . .</b>	<b>167</b>
7.1. Термодинамика и механизм процесса . . . . .	167
7.2. Основы управления процессом . . . . .	171
7.2.1. Катализатор . . . . .	171
7.2.2. Температура . . . . .	173
7.2.3. Давление . . . . .	173
7.2.4. Сырье . . . . .	174
<b>8. Каталитический крекинг . . . . .</b>	<b>176</b>
8.1. Механизм процесса . . . . .	176
8.1.1. Алканы . . . . .	177
8.1.2. Циклоалканы . . . . .	178
8.1.3. Алкены . . . . .	181
8.1.4. Арены . . . . .	182
8.1.5. Образование кокса . . . . .	185
8.2. Катализаторы . . . . .	186
8.2.1. Природные активные алюмосиликатные катализаторы . . . . .	186
8.2.2. Синтетические аморфные алюмосиликатные катализаторы . . . . .	187
8.2.3. Синтетические кристаллические алюмосиликатные катализаторы . . . . .	189
8.2.4. Свойства катализаторов . . . . .	192
8.3. Основы управления процессом . . . . .	196
8.3.1. Температура . . . . .	197
8.3.2. Время реакции . . . . .	200
8.3.3. Кратность циркуляции катализатора . . . . .	201
8.3.4. Давление . . . . .	202
8.3.5. Сырье . . . . .	203
8.4. Регенерация катализаторов . . . . .	205
<b>9. Изомеризация нормальных алканов . . . . .</b>	<b>206</b>
9.1. Термодинамика и механизм реакции . . . . .	206
9.2. Катализаторы и режим процесса . . . . .	210
9.2.1. Давление при изомеризации на бифункциональных катализаторах . . . . .	214
9.2.2. Время реакции . . . . .	215
9.3. Сырье . . . . .	215
<b>10. Каталитический риформинг . . . . .</b>	<b>216</b>
10.1. Термодинамика и механизм процесса . . . . .	216
10.1.1. Циклоалканы . . . . .	216
10.1.2. Алканы . . . . .	222
10.1.3. Арены . . . . .	225
10.2. Катализаторы . . . . .	227
10.3. Основы управления процессом . . . . .	229
10.3.1. Сырье . . . . .	229
10.3.2. Температура . . . . .	231
10.3.3. Общее давление и парциальное давление водорода . . . . .	232
10.3.4. Объемная скорость подачи сырья . . . . .	234
<b>11. Гидроочистка . . . . .</b>	<b>234</b>
11.1. Химизм, термодинамика и кинетика процесса . . . . .	234
11.2. Катализаторы . . . . .	239
11.3. Основы управления процессом . . . . .	241
11.3.1. Температура . . . . .	241
11.3.2. Общее давление и парциальное давление водорода . . . . .	242
11.3.3. Сырье . . . . .	243

<b>12. Гидрокрекинг</b> . . . . .	<b>244</b>
12.1. Химизм и кинетика процесса . . . . .	245
12.1.1. Алканы . . . . .	245
12.1.2. Циклоалканы . . . . .	250
12.1.3. Арены . . . . .	258
12.1.4. Кинетика реакций гидрокрекинга . . . . .	265
12.2. Основы управления процессом . . . . .	266
12.2.1. Катализаторы . . . . .	266
12.2.2. Давление . . . . .	267
12.2.3. Температура . . . . .	269
12.2.4. Объемная скорость подачи сырья и удельная циркуляция во- доросодержащего газа . . . . .	270
12.2.5. Сырье . . . . .	271
12.3. Селективный гидрокрекинг неразветвленных алканов . . . . .	271
12.4. Каталитическое гидродеалкилирование аренов . . . . .	272
<b>Литература</b> . . . . .	<b>274</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Уровень понимания технологом механизма химического процесса, его тонких закономерностей в значительной мере определяет эффективность эксплуатации соответствующего производства, степень приближения его технологических параметров к оптимальным, технический уровень вновь создаваемых производств.

Основная задача повышения качества подготовки инженеров химиков-технологов — нефтепереработчиков и нефтехимиков, по мнению автора, заключается в уровне теоретической их подготовки, что возможно только при тесной связи специальных знаний с фундаментальными.

Цель этой книги — обобщение данных по химическому составу нефти и термодинамике, кинетике, механизму химических процессов переработки, лежащих в основе химической технологии нефти. Хотя книга и выходит под тем же названием, что и выпущенная автором в 1976 году, она существенно отличается по построению в связи со стремлением приблизить содержание к программе курса «Химия нефти».

Автор учитывал, что студенты до изучения курса «Химия нефти» изучают курс «Физическая химия» и поэтому не рассматривает основные понятия термодинамики и кинетики химических реакций. В то же время, так как технология химических процессов переработки нефти будет изучаться студентами в соответствующем разделе курса «Технология нефти», в учебном пособии не рассматриваются конкретные технологические схемы, балансы процессов при переработке конкретных видов сырья и т. д. Не рассматриваются также нефтехимические процессы переработки нефтяного сырья (окисление, галогенирование и др.).

Все замечания по данному учебному пособию будут приняты автором с благодарностью.

*Р. МАГАРИЛ*

## 1. ВВЕДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ

Химический состав нефтей определяется: 1) химическим составом веществ, из которых образовалась нефть; 2) возрастом нефти; 3) свойствами веществ, с которыми нефть соприкасается в пласте — вмещающими нефть породами, контактирующими с нефтью водами и газами; 4) физическими условиями в пласте — температурой и давлением; 5) воздействием на нефть в пласте микроорганизмов. Возможно влияние и других факторов. Различие этих факторов обуславливает многообразие нефтей, существенные отличия химического состава нефтей разных месторождений.

С позиций переработки основные характеристики нефтей — фракционный состав и химический состав фракций.

### 1.1. ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ

Нефти разных месторождений могут сильно различаться по фракционному составу (табл. 1.1). Так, узеньская и новопортовская нефти, относительно мало

**ТАБЛИЦА 1.1. Распределение нефтей СССР содержанию фракций, перегоняющихся до 200 и 350 °С (в %)**

До 200 °С				
менее 10%	10—20%	20—30%	30—40%	более 40%
0,08	0,31	0,40	0,20	0,01

До 350 °С				
менее 30%	30—40%	40—55%	55—65%	более 65%
0,02	0,14	0,47	0,26	0,11

различаясь по массовому содержанию бензиновых фракций (17,4 и 22,9 % соответственно — на 5,5 %), различаются по выходу фракций 200—350 °С на 16,4 % (21,9 и 39,3 %). С другой стороны, нефть месторождения Грязевая Сопка содержит бензиновых фракций 10 % — на 30,4 % меньше, чем хаянкорская, а содержание фракций 200—350 °С в этих нефтях практически равно (32 %). При близком содержании светлых фракций в западно-сургутской нефти (40 %) и нефти месторождения Грязевая Сопка (42,0 %) выход фракций 350—450 °С для них сильно различается (16 и 27 %).

Как видно из данных табл. 1.1, для 71 % нефтей содержание фракций до 200 °С находится в пределах 10—30 %, 73 % нефтей содержат от 40 до 65 % фракций, выкипающих до 350 °С.

Различия во фракционном составе нефтей весьма значительны и существенно влияют на технологические схемы их переработки.



## 1.2. БЕНЗИНОВЫЕ ФРАКЦИИ

### 1.2.1. Групповой состав

До 200 °С могут перегоняться все алканы, имеющие менее 12 атомов углерода в молекуле, циклоалканы с 10 и менее атомами углерода и арены  $C_9$  и частью  $C_{10}$ . Число возможных изомеров велико, и полностью в настоящее время состав бензинов ряда нефтей расшифрован только для фракций, перегоняющихся до 150 °С.

Содержание некоторых углеводородов в бензинах данной нефти значительно больше, чем других, так что основная часть бензина состоит из сравнительно небольшого набора углеводородов (табл. 1.2).

**ТАБЛИЦА 1.2. Соотношение между числом основных компонентов бензиновой фракции нефти и содержанием фракции, приходящейся на долю этих компонентов (в %)**

Число компонентов	Фракция 28—150 °С, %			Фракция 40—180 °С (Понка, Оклахома), %
	губкинская нефть	новопортвовская нефть	хаянкорская верхнемеловая нефть	
5	37	36	31	29
10	56	49	50	44
15	67	59	62	52
20				59
30				67
40				73
50				76

Бензины всех нефтей содержат алканы, изоалканы, циклоалканы (циклопентан, циклогексан), бициклоалканы, арены. Соотношения этих групп углеводородов в различных нефтях варьируют в очень широких пределах (табл. 1.3).

Из данных табл. 1.3 видно, что содержание аренов изменяется от 6 до 46 %, циклоалканов — от 21 до 75 %, алканов — от 1 до 32 % и изоалканов — от 18 до 40 %\*.

Несмотря на значительные различия в групповом составе, наблюдается общая закономерность в его изменении. Почти во всех случаях с утяжелением фракции бензина содержание аренов в ней возрастает. Из этого правила есть исключения — для некоторых нефтей содержание аренов во фракциях 150—200 °С несколько меньше, чем во фракциях 120—150 °С, однако общая тенденция повышения содержания аренов с утяжелением сырья справедлива во всех случаях.

### 1.2.2. Алканы

Почти для всех нефтей распределение изогексанов одинаково. Монозамещенные (метилпентаны) составляют 84—97 % всех изогексанов, содержание 2,2-диметилбутана меньше, чем 2,3-диметилбутана. В большинстве случаев содержание 2-метилпентана больше, чем 3-метилпентана. Резко различается распределение изогексанов в троичко-анастасиевской нефти и нефти месторождения Грязевая Сопка. Они содержат много диметилбутанов, в том числе 2,2-диметилбутана. Для большинства нефтей характерно преобладание 2- и 3-метилгексанов, содержание этилпентана и диметилпентанов невелико, причем содержащих третичные углеродные атомы значительно больше, чем четвертичный. Исключением и в этом случае являются троичко-анастасиевская нефть и нефть месторождения

\* Здесь и далее приводятся данные для нефтей наиболее типичных и для нефтей, резко отличающихся по составу от типичных.

**ТАБЛИЦА 1.3. Групповой углеводородный состав бензинов некоторых нефтей СССР**

Нефть, фракция	Массовый выход, % (на нефть)	Содержание, %				
		аренов	цикло-алканов	алканов		
				всего	нормальных	изостроения
<b>Узеньская (XV горизонт)</b>						
28—60 °С	1,3	1	9	90	47	43
60—95 °С	4,0	7	37	56	33	23
95—120 °С	0,8	10	35	55	22	33
120—150 °С	4,0	14	23	63	24	39
150—200 °С	5,8	11	20	69	34	35
28—200 °С	15,9	10	25	65	31	34
<b>Западно-сургутская (B<sub>x</sub>)</b>						
28—60 °С	1,3	0	0	100	39	61
60—95 °С	3,1	1	23	76	40	36
95—122 °С	2,5	3	22	75	33	42
122—150 °С	3,0	6	21	73	29	44
150—200 °С	6,0	13	24	63	27	36
28—200 °С	15,9	7	21	72	32	40
<b>Новопортовская</b>						
28—60 °С	2,1	0	33	62	18	44
60—95 °С	3,9	2	67	31	4	27
95—122 °С	3,3	5	66	29	3	26
122—150 °С	3,9	31	51	18	1	17
150—200 °С	8,5	39	52	9	0	9
28—200 °С	21,7	28	53	19	1	18
<b>Губкинская</b>						
28—60 °С	5,4	0	16	84	52	32
60—95 °С	7,3	2	28	70	30	40
95—122 °С	6,7	5	46	49	23	26
122—250 °С	6,3	13	47	40	20	20
150—200 °С	10,1	21	36	43	21	22
28—200 °С	35,8	9	35	56	28	28
<b>Троицко-анastasиевская (IV горизонт)</b>						
28—95 °С	0,8	5	25	70	14	56
95—120 °С	0,6	6	30	55	9	46
120—150 °С	1,6	7	60	33	4	29
150—200 °С	5,2	7	90	3	—	—
28—200 °С	8,2	6	75	19	—	—

Грязевая Сопка, для которых содержание дизамещенных больше, чем монозамещенных.

Аналогичная картина наблюдается для изооктанов. Для всех нефтей, кроме нефтей месторождения Грязевая Сопка и троицко-анастасиевской, метилгептаны составляют 60—85 % изооктанов, при этом преобладают 2- и 3-метилгептаны, содержание 4-метилгептана невелико. Среди дизамещенных гексанов преобладают не имеющие четвертичного углеродного атома, а содержание триметилпентанов очень незначительно. Последние две нефти отличаются высоким содержанием (более 20 %) триметилпентанов, а также высоким содержанием дизамещенных и содержащих четвертичный атом углерода. Для изононанов соотношение метилоктанов и диметилпентанов составляет от 0,65 до 1,40, а углеводородов, имеющих четвертичный углеродный атом, очень немного. И в этом случае троицко-анастасиевская нефть отличается очень низким содержанием метилоктанов и высоким содержанием нонанов с четвертичным атомом углерода.

Таким образом, для изоалканов, содержащихся в бензиновых фракциях большинства нефтей, наблюдаются следующие закономерности: 1) преобладают метилзамещенные структуры; очень мало или нет вообще углеводородов, содержащих в боковой цепи этильные и с большим числом атомов углерода заместители; 2) среди метилзамещенных преобладают монсметилзамещенные в положениях 2 и 3; 3) с увеличением числа атомов углерода в молекуле алканов выше 8 относительное содержание монозамещенных снижается; 4) среди ди- и тризамещенных преобладают не содержащие четвертичных углеродных атомов.

Нефти, для которых эти правила не соблюдаются, очень немногочисленны.

### 1.2.3. Циклоалканы

Моноциклоалканы представлены в бензиновых фракциях нефтей цикlopentаном и циклогексанами (табл. 1.4). Циклопропаны во всех нефтях отсутствуют, в некоторых нефтях обнаружены в незначительных количествах циклобутан, циклогептан и метилциклогептан.

Как видно из данных таблицы, с увеличением числа атомов углерода в молекуле циклоалкана относительное содержание в нефти циклопентанов снижается.

Среди циклопентанов  $C_7$  преобладают дизамещенные, содержание этилциклопентана не превышает 30 % (на сумму циклопентанов) и в большинстве случаев значительно ниже.

ТАБЛИЦА 1.4. Распределение циклопентанов и циклогексанов для циклоалканов  $C_6-C_8$  различных нефтей

Циклоалкан	Губкин- ская	Ново- портовская	Понка, Оклахома	Хаянкор- ская	Троицко- анастаси- евская	Эха- бин- ская
Метилциклопентан	54	48	55	63	61	58
Циклогексан	46	52	45	37	39	42
Всего	100	100	100	100	100	100
Циклопентаны $C_7$	34	42	54	24	58	51
Метилциклогексан	66	58	46	76	42	49
Всего	100	100	100	100	100	100
Циклопентаны $C_8$	33	18	42	10	20	26
Циклогексаны $C_8$	67	82	56	90	80	74
Всего	100	100	100	100	100	100

**ТАБЛИЦА 1.5. Полициклоалканы, найденные в бензиновых фракциях нефтей в значительных количествах**

Углеводороды	Структурная формула	Содержание в нефти Грязевой Сопки, % (на нефть)
Бицикло[2.2.1]гептан		—
Бицикло[2.2.2]октан		—
Бицикло[3.3.0]октан		0,017
Бицикло[3.2.1]октан		0,008
1-Метилбицикло[3.3.0]октан		0,032
1-Метилбицикло[3.2.1]октан		0,027
1-Метилбицикло[2.2.2]октан		0,015
<i>эндо</i> -3-Метилбицикло[3.3.0]октан		0,018
<i>экзо</i> -2-Метилбицикло[3.3.0]октан		0,052

Углеводороды.	Структурная формула	Содержание в нефти Грязевой Сопки, % (на нефть)
экзо-3-Метилбицикло[3.2.1]октан		0,018
Бицикло[4.3.0]нонан		—
Бицикло[3.3.1]нонан		—
Бицикло[4.4.0]декан (декалин)		0,267 (транс-) 0,020 (цис-)
1,5-Диметилбицикло[3.2.1]октан		0,008
1,3-Диметилбицикло[3.3.0]октан		0,008
Адамантан		0,027

Больше всего содержится 1,2- и 1,3-диметилциклопентанов, но в нефти Грязевой Сопки много *гем*-замещенного диметилциклопентана.

Циклопентаны  $C_8$  представлены в основном триметилзамещенными. *гем*-Замещенных триметилциклопентанов при этом меньше, чем не содержащих четвертичный атом углерода, монозамещенных циклопентанов  $C_8$  меньше, чем дизамещенных.

Для циклогексанов  $C_8$  всех нефтей характерна закономерность: содержание диметилциклогексанов выше содержания этилциклогексана, среди диметилциклогексанов преобладают не содержащие четвертичного атома углерода.

Циклопентаны  $C_9$  содержат больше уже не максимально замещенные тетраметилциклопентаны, а тризамещенные. Триметилциклогексанов больше, чем дизамещенных, монозамещенных или отсутствуют, или содержатся в очень малых

количествах. Среди дизамещенных резко возрастает относительно циклогексана  $C_8$  содержание *гем*-замещенных.

В бензинах нефтей найден ряд бициклоалканов  $C_7$ — $C_{10}$  с конденсированными кольцами и мостиковым типом сочленения колец (табл. 1.5) и трициклоалкан  $C_{10}$  — адамантан (т. кип.  $192^\circ C$ ).

### 1.2.4. Арены

В бензиновых фракциях нефтей найдены все возможные арены с соответствующими температурами кипения. Несмотря на большие различия в содержании аренов, распределение изомеров в бензинах нефтей разных месторождений имеет в общем одинаковые закономерности. Алкилбензолы  $C_8$  содержат больше диметилбензолов, чем этилбензолов, а среди алкилбензолов  $C_9$  триметилзамещенных больше, чем метилэтилзамещенных, в свою очередь последних больше, чем монозамещенных. Из триметилбензолов больше всего содержится сравнительно термодинамически устойчивый 1,2,4-триметилбензол. Среди дизамещенных также преобладает наиболее термодинамически устойчивый 1,3-метилбензол. В бензинах обнаружен также в небольших количествах индан.

### 1.2.5. Гетероатомные соединения

**Серусодержащие соединения.** Бензины нефтей всех месторождений содержат серу. В большинстве случаев содержание серы в бензине значительно меньше 5% от серы нефти, исключения (например, ергачинская нефть, Пермская область) весьма редки. Для бензинов большинства нефтей содержание серы находится в пределах 0,01—0,5%. В СССР самые сернистые нефти сосредоточены в Башкирии. Ниже показано распределение нефтей Башкирии по содержанию серы во фракциях до  $200^\circ C$  (в % к общей сере):

Содержание серы, %		Содержание серы, %	
< 0,1	26	0,4—0,5	6
0,1—0,2	23	0,5—0,6	6
0,2—0,3	23	0,6—0,7	4
0,3—0,4	6	0,7—0,75	6

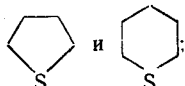
Очень немногие нефти дают бензины с содержанием серы  $\approx 1\%$ . С увеличением пределов перегонки бензиновой фракции содержание серы возрастает (табл. 1.6).

**ТАБЛИЦА 1.6. Содержание серы в некоторых нефтях СССР и в их бензиновых фракциях (до  $200^\circ C$ )**

Нефть	Массовое содержание серы, %		Содержание серы в бензине, % (от содержания серы в нефти)
	нефть	бензин	
Узеньская (XV горизонт)	0,16	0,019	1,89
Западно-сургутская (Бх)	1,73	0,03	0,28
Новопортовская	0,14	0,01	1,55
Ромашкинская	1,61	0,047	0,70
Арланская	2,68	0,49	3,93
Шелкановская	4,45	0,75	2,75
Эхабинская	0,34	0,03	2,39
Троицко-анастасиевская (IV горизонт)	0,22	0,026	0,50
Туймазинская	1,44	0,045	0,77
Ножовская Турнейского горизонта	5,10	1,10	1,92
Ергачинская	1,51	0,95	23,59
Самотлорская	0,96	0,015	0,45

Серусодержащие соединения в бензинах представлены меркаптанами (тиолами), сульфидами и тиофенами. Кроме того, в результате химического воздействия на наименее стабильные серусодержащие соединения нефти при ее перегонке и окислении в ряде случаев бензины в очень небольших количествах содержат *вторичную* серу — дисульфиды, сероводород и элементарную серу.

Меркаптаны в основном имеют алифатическую структуру, хотя имеются и меркаптаны, в которых SH-группа связана с циклоалкановыми и ареновыми радикалами. Сульфиды имеют как строение RSR', где R и R' — алифатические ра-

дикалы, так и циклическую, тиоциклоалкановую структуру типа  и 

циклическая структура сульфидов преобладает.

Групповой состав (содержание меркаптановой, сульфидной и тиофеновой серы) сероорганических соединений в бензинах нефтей разных месторождений сильно различается.

В большинстве случаев преобладают сульфиды (до 98 % на сумму серусодержащих соединений), в бензинах некоторых нефтей в наибольших количествах

находятся меркаптаны (например, каменилолжская и осинская нефти), и в бензинах ряда нефтей преобладают тиофены. Если меркаптаны и тиофены в бензинах многих нефтей находятся в очень небольших количествах (меркаптаны в некоторых случаях отсутствуют вообще), то содержание сульфидов всегда значительно. Так, только 6 из 90 нефтей Башкирии, Татарии, Пермской и Куйбышевской областей содержат в бензиновых фракциях (до 200 °С) менее 25 % серы в сульфидной форме, в то же время бензины 67 из этих 90 нефтей содержат более 50 % серы в виде сульфидов.

Элементарная сера, сероводород и меркаптаны являются коррозионными агентами, а меркаптаны, кроме того, обладают чрезвычайно сильным неприятным запахом (человек чувствует запах низших меркаптанов при концентрации их в воздухе порядка  $10^{-6}$  %). Меркаптаны легко окисляются до дисульфидов. Все серусодержащие соединения снижают влияние тетраэтилсвинца на антидетонационные свойства бензинов. При равном содержании серы серусодержащие соединения данного типа снижают октановое число этилированного бензина в одинаковой степени, независимо от состава бензина, концентрации тетраэтилсвинца и метода определения октанового числа. Влияние серусодержащих соединений на уменьшение октанового числа этилированного бензина (примесность бензина к ТЭС) усиливается в ряду: тиофены < элементарная сера < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны и сероводород (табл. 1.7).

**Азот- и кислородсодержащие соединения.** Содержание азота в нефтях очень невелико, для многих нефтей менее 0,1 %. Нефти Башкирии содержат 0,12—0,38 %, а нефти Татарии — 0,16—0,26 % азота. Наибольшее содержание азота в нефтях СССР имеют родинская нефть угленосного горизонта (Оренбургская область) и тунгорская (Сахалин) — 0,60 и 0,52 %. Азотсодержащие соединения концентрируются в остатках нефти, в бензинах содержание азота очень мало, обычно менее 0,01 %.

Азотсодержащие соединения бензинов могут иметь основной и нейтральный характер. Основные соединения азота — метилпроизводные пиридина: метил-, ди- и триметилпиридины, нейтральные — алкилпроизводные пиррола.

Содержание кислорода в бензинах также очень мало. Обнаружены в бензинных алифатических карбоновых кислоты, начиная от муравьиной, как нормаль-

**ТАБЛИЦА 1.7.** Влияние добавления серусодержащих соединений (0,1 % в расчете на серу) на октановое число смеси 60 % изооктана и 40 % гептана, содержащей 0,73 см<sup>3</sup>/л ТЭС

Добавка	Октановое число	Снижение октанового числа
Без добавки	83	—
Сера	76	7
Сероводород	72	11
Тиофены	79	4
Алифатические сульфиды	75	8
Алифатические дисульфиды	73	10
Меркаптаны	72	11

ного, так и разветвленного строения. Наиболее высокомолекулярная кислота с неразветвленной алкильной цепью, кипящая до 200 °С, — валериановая  $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ . Кислоты с разветвленной алкильной цепью с равным числом углеродных атомов имеют более низкие температуры кипения, так что в бензинах могут содержаться (и были выделены) и изокaproновые кислоты  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ . Наиболее низкомолекулярные циклоалканкарбоновые и ареновые кислоты перегоняются выше 200 °С и в бензинах не содержатся.

## 1.2.6. Влияние химического состава бензинов на их антидетонационные свойства

Как было показано, при значительных различиях в соотношении алканов нормального строения, изоалканов, алкилциклопентанов, алкилциклогексанов и алкилбензолов, различия в соотношении изомеров данной группы углеводородов для большинства нефтей относительно невелики. Следовательно, антидетонационные свойства бензиновых фракций нефтей определяются, в основном, соотношением групп алканов, изоалканов, циклопентанов, циклогексанов и аренов.

Нефти, сильно различающиеся по распределению изомеров от обычного, немногочисленны. В Советском Союзе это нефти месторождений Грязевая Сопка, Нафталан, Троицко-анастасиевское, IV горизонт, Русское, Валенское и немногие другие. Эти нефти отличаются весьма низким содержанием бензиновых фракций. Для указанных нефтей содержание фракций, перегоняющихся до 200 °С, составляет: месторождения Грязевая Сопка — 6,2 %, Нафталан — 4,2 %, Троицко-анастасиевское — 8,4 %, Валенское — 0,6 %, Русское — 2,2 %.

Естественно, что бензины этих нефтей существенного практического интереса не представляют, хотя содержат очень мало нормальных алканов и много сильно разветвленных изоалканов, эти бензины отличаются высокими октановыми числами.

Ниже дано распределение нефтей СССР по октановому числу (м. м) бензиновых фракций до 200 °С:

Октановое число (м. м.)	Распределение, %	Октановое число (м. м.)	Распределение, %
20—25	1	50—55	8
25—30	1	55—60	5
30—35	10	60—65	4
35—40	17	65—70	2
40—45	29	> 70	1
45—50	20		

Нефти 66 % месторождений имеют фракции до 200 °С с октановым числом в интервале 35—50 и 84 % — в интервале 30—55.

Нефти с очень низким октановым числом бензина отличаются высоким содержанием алканов, главным образом нормального строения, в бензиновых фракциях. Так, в бензине комсомольской нефти (Калмыцкая АССР), имеющем октановое число 20, содержится 8 % аренов, 9 % циклоалканов и 83 % алканов.

Бензины, имеющие октановые числа выше 65, содержатся в основном в нефтях типа троицко-анастасиевской (IV горизонт) и месторождения Грязевая Сопка с очень низким содержанием бензиновых фракций. Есть немногочисленные исключения: тажигалинская (Казахстан) и некоторые нефти Сахалина (паромайская, календинская), как и нефти типа троицко-анастасиевской, содержат в бензинах в большом количестве циклоалканы и очень мало нормальных алканов, в то же время содержат значительные количества бензиновых фракций. Бензин новопортовской нефти (Западная Сибирь), имея октановое число перегоняющихся до 200 °С фракций (21,7 % на нефть) 70,4, отличается высоким содержанием аренов (28 %) и циклоалканов (53 %) и очень низким (1 %) — нормальных алканов.

Наибольшим октановым числом (76) обладает бензин из южно-аламышской (Узбекистан) нефти (19 % на нефть), отличающийся очень высоким содержанием (46,2 %) аренов при почти полном отсутствии нормальных алканов.

С увеличением конца кипения бензина октановое число его во всех случаях снижается, хотя содержание аренов при этом возрастает. Это связано с особен-



ностями углеводородного состава бензинов. Октановое число алканов данного типа строения быстро снижается с ростом числа атомов углерода в молекуле. Для циклоалканов октановое число снижается в рядах:

циклопентан > метилциклопентан > диметилциклопентан > этилциклопентан

и

циклогексан > метилциклогексан > диметилциклогексан > этилциклогексан >  
> пропилциклогексан

Только в случае алкилбензолов увеличение числа атомов углерода в молекуле не приводит к снижению октанового числа.

Из сказанного следует, что высокие октановые числа бензинов могут быть обеспечены только при высоком содержании в них аренов. Малое содержание в бензиновых фракциях нефтей алканов с высокой степенью разветвления, обладающих высокими октановыми числами, обуславливают низкие антидетонационные свойства бензинов, содержащих значительные количества алканов.

## 1.8. ФРАКЦИИ ЛЕГКОГО ГАЗОИЛЯ

Состав фракций, перегоняющихся выше 200 °С, изучен несравненно хуже, чем состав бензинов. Это связано в первую очередь с очень быстрым усложнением состава нефтяных фракций по мере увеличения молекулярной массы углеводородов, образующих фракцию. Причина такого усложнения ясна из следующих данных. Для алканов, содержащих от 5 до 11 атомов углерода, входящих в состав бензиновых фракций, общее число возможных изомеров равно 304. Для алканов с 12 атомами углерода существуют уже 355 изомеров, с 15 — 4347 и с 18 — 60 523. Значительно больше, чем для алканов с данным числом атомов углерода в молекуле, число возможных изомеров для циклоалканов. В результате уже фракция 200—350 °С состоит из настолько большого числа углеводородов и содержание каждого настолько мало, что детальное изучение углеводородного состава становится принципиально невозможным, хотя и в этом случае, как это наблюдается для бензинов, по всей вероятности, значительную часть фракции составляет относительно небольшая часть числа углеводородов, содержащихся во фракции в наибольших концентрациях.

По этой причине основная информация по составу газойлевой фракции нефтей, как и выкипающих фракций, представляет собою данные по групповому составу, определяемому жидкостной хроматографией, и структурно-групповому составу, рассчитываемому, как правило, по методу  $n-d-M$ . Жидкостная хроматография позволяет разделить фракцию на алкано-циклоалкановую часть, арены и смолы, при этом арены обычно разделяются на легкие, средние и тяжелые по значению показателя преломления. Из алкано-циклоалкановой части карбамидом могут быть выделены относительно чистые (90 % и более) нормальные алканы. Принципиальным недостатком метода является то, что большинство серусодержащих соединений неароматического характера выделяется при хроматографии вместе с ареновыми углеводородами, а циклоалканы, не дегидрирующиеся до соответствующих аренов, не могут быть отделены от алканов.

Структурно-групповой состав, рассчитываемый по данным о плотности, показателе преломления и молекулярной массе, носит более или менее полуколичественный характер, получаемые данные позволяют с большей или меньшей определенностью судить о характере изменения состава, но не следует ни в коей мере переоценивать истинность этой информации.

### 1.3.1. Групповой и структурно-групповой состав

Из данных, представленных в табл. 1.8, следует ряд выводов:

1. Содержание аренов с увеличением температур перегонки (средней молекулярной массы) фракции во всех случаях возрастает, а содержание суммы алканов соответственно снижается. Редким исключением является южно-аламы-

ТАБЛИЦА 1.8. Групповой и структурно-групповой состав газойлевых фракций

Нефть, фракция	Массовый групповой состав, %					Структурно-групповой состав							
	алканы и цикло-алканы	в том числе образующие комплекс с карбамидом	арены			число колец в средней молекуле			доля атомов углерода, %				
			общее	$n_D^{20} < 1,53$	$n_D^{20} > 1,53$	общее	арены	цикло-алканы	в ароматических кольцах	в цикло-алкановых кольцах	всего в циклических структурах	в алкановых цепях	
Ромашкинская													
200—250 °С	80	16	20	15	5	0,84	0,20	0,64	10	31	41	59	
250—300 °С	75		24	8	16	1,01	0,42	0,59	16	27	43	57	
300—350 °С	70		29	11	18	1,20	0,50	0,70	18	23	41	59	
Туймазинская													
200—250 °С	82	25,3	18	13,7	4,3	0,50	0,20	0,30	10	31	41	59	
250—300 °С	73	24,2	27	14,9	12,1	0,83	0,37	0,46	15	22	37	63	
300—350 °С	68	22,7	32	14,8	17,2	0,95	0,47	0,48	16	21	37	63	
Узеньская (XV горизонт)													
200—250 °С	91	24,6	9	5	4	0,68	0,16	0,52	8	21	29	71	
250—300 °С	89	24,6	11	6	5	0,82	0,20	0,62	8	19	27	73	
300—350 °С	87	24,6	13	6	7	0,20	0,25	0,65	9	19	28	72	
Западно-сургутская (Бх)													
200—250 °С	79	—	21	8	13	0,59	0,22	0,37	6	24	30	70	
250—300 °С	75	—	25	12	13	1,00	0,35	0,65	11	25	36	64	
300—350 °С	67	—	33	14	19	1,49	0,44	1,05	14	28	42	58	
Губкинская													
200—250 °С	81	—	19	8	11	1,01	0,21	0,80	10	33	43	57	
250—300 °С	75	—	25	9	16	1,32	0,24	1,08	12	35	47	53	
300—350 °С	73	—	27	7	20	1,70	0,37	1,33	13	32	45	55	
Южно-аламышкская													
200—250 °С	64,5	0,6*	35,5	10,5	25,0	1,35	0,35	1,00	22	39	61	39	
250—300 °С	66,0		34,0	10,3	23,7	1,51	0,52	0,99	23	36	59	41	
300—350 °С	69,5		30,5	4,8	22,7	1,56	0,55	1,01	20	30	50	50	
Троицко-анастасиевская (IV горизонт)													
200—250 °С	81	—	19	9	10	1,34	0,20	1,14	9	51	60	40	
250—300 °С	72	—	26	10	18	1,60	0,40	1,20	17	44	61	39	
300—350 °С	62	—	38	16	22	1,96	0,65	1,31	22	35	57	43	

0,6\* — во фракции 240—350 °С

шикская нефть с необычно высоким содержанием аренов в бензине. При увеличении общего содержания аренов с повышением средней молекулярной массы фракции содержание моноциклоаренов ( $n_D^{20} < 1,53$ ) изменяется для разных нефтей различным образом: возрастает, убывает или колеблется.

2. Содержание углерода в ареновых кольцах с возрастанием средней молекулярной массы фракции увеличивается.

3. Содержание углерода в алкановых цепях с увеличением средней молекулярной массы изменяется по-разному для различных нефтей — остается примерно постоянным, возрастает или убывает. Соответственно содержание углерода в циклоалкановых кольцах убывает или остается примерно постоянным и в редких случаях возрастает.

4. Число колец в средней молекуле и содержание углерода в циклических структурах для фракций данного интервала перегонки разных нефтей существенно изменяется. Так, для газойлевых фракций высокопарафинистой узеньской нефти содержание углерода в алкановых цепях составляет 71—73 %, тогда как для нафтеновой нефти Троицко-анастасиевского месторождения — 39—43 %.

5. Соотношение углеводородов разных типов в газойлевых фракциях различных нефтей сильно варьирует.

Существующие методы не дают возможности надежно разделить изоалканы и циклоалканы. По косвенным данным соотношение изоалканы : циклоалканы может изменяться для газойлевых фракций различных нефтей в широких пределах. Так, для фракций 200—350 °С усть-балыкской нефти соотношение изоалканы : циклоалканы  $\approx 1,3$ , а для русской  $\approx 0,1$ .

### 1.3.2. Алканы

В газойлевых фракциях нефтей могут содержаться нормальные алканы от додекана (т. кип. 216 °С) до эйкозана (т. кип. 345 °С). Эти углеводороды в большинстве нефтей содержатся в значительных количествах. Исключением являются немногочисленные нефти типа троицко-анастасиевской, южно-аламышкской, практически не содержащие нормальных алканов.

Состав изоалканов в настоящее время изучен недостаточно. Определенно установлено, что преобладают метилзамещенные структуры; структуры с замещением цепи этильными, пропильными и т. д. группами существенного значения не имеют. Среди изоалкановых структур преобладают монометилзамещенные и изопrenoидные структуры.

Наблюдается общая тенденция уменьшения концентраций монометилалканов по мере перемещения метильной группы к центру молекулы. Изопrenoидные углеводороды — метилзамещенные алканы с правильным чередованием боковых метильных групп через три углеродных атома основной углеродной цепи — 2,6-диметилалканы  $C_9 - C_{14}$ , 2,6,10-триметилалканы  $C_{14} - C_{19}$ , 2,6,10,14-тетраметилалканы  $C_{19} - C_{24}$ , 3,7-диметилалканы  $C_{11} - C_{14}$ , 3,7,11-триметилалканы  $C_{16} - C_{19}$  и т. д. в большинстве нефтей обнаружены в значительных количествах. Исключение составляют нефти циклоалканового типа (месторождений Грязевая Сопка, Русское и др.), в которых алканы изопrenoидного строения содержатся в очень малых количествах.

Содержание алканов изопrenoидного строения в газоялях 200—350 °С нефтей составляет около 10—11 %. Можно достаточно уверенно утверждать, что изоалканы представлены в большинстве нефтей в основном слаборазветвленными структурами.

### 1.3.3. Циклоалканы

В настоящее время можно считать установленным, что основную массу циклоалканов в газойлевых и вышекипящих фракциях нефти составляют углеводороды: а) с шестичленными кольцами; б) с пятичленными кольцами; в) с шестичленными и пятичленными кольцами; г) циклоалканы мостикового строения.

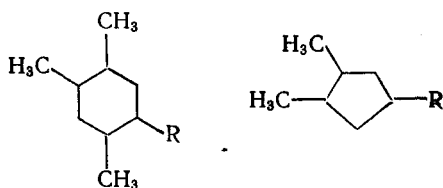
Циклоалканы с более чем одним кольцом в молекуле, содержат, как правило, конденсированные кольца.

Во фракциях 200—350 °С могут быть циклоалканы, имеющие до шести конденсированных колец, однако преобладают углеводороды, содержащие одно — три кольца; в большинстве случаев, по-видимому, наблюдается снижение содержания в ряду моноциклические > бициклические > трициклические и т. д., для нафтяных нефтей типа троицко-анастасиевской эта закономерность, как видно из данных для русской нефти, не соблюдается (табл. 1.9).

**ТАБЛИЦА 1.9. Содержание и распределение циклоалканов на фракциях 200—350 °С некоторых нефтей Западной Сибири**

Углеводороды	Нефть			
	усть- балыкская	самотлорская	новопорт- овская	русская
Сумма циклоалканов, % на фракцию в том числе на сумму циклоалканов	27,2	30,1	44,0	66,8
моноциклические	46	39,6	39	11
бициклические	33	33	27,6	30
трициклические	14	16	24	39
тетрациклические	7	11	9	15
пентациклические	0	0,3	0,4	3
гексациклические	0	0	0	1

Для моноциклических циклоалканов, по-видимому, характерно наличие в качестве заместителей циклопентанового или циклогексанового кольца двух-трех метильных групп и одной неразветвленной или слабо разветвленной алифатической цепи, т. е. строение типа:



Из алканов идентифицированы в значительных количествах декалины. Для декалинов, по-видимому, нарастание числа атомов углерода происходит также за счет удлинения одной неразветвленной или слабо разветвленной алкановой цепи при наличии в молекуле двух-трех метильных заместителей колец.

Из полициклоалканов газойлевых фракций идентифицированы моно-, ди- и триметиладамантаны, тетрациклододекан (I), пентациклотетрадекан (II)



(I)

(II)

Соотношение циклоалканов различного строения в одноименных фракциях разных нефтей может сильно варьировать. Это видно из данных по аналитическому дегидрированию смесей циклоалканов и изоалканов, из которых, в частности, следует, что структура циклоалканов, включающая дегидрируемые шестичленные кольца, не являются преобладающей.

### 1.3.4. Арены

В газойлевой фракции содержатся а) алкилбензолы, начиная с  $C_{11}H_{16}$ ; б) арены, содержащие конденсированные ареновые и циклоалкановые кольца; в) алкилнафталины, начиная с нафталина.

Бифенил и его алкилпроизводные в нефтях содержатся в малых количествах, значительно меньших, чем нафталин и его производные. Таким же образом, по-видимому, несущественна роль углеводородов, содержащих неконденсированные ароматические и циклоалкановые кольца типа фенилциклогексила.

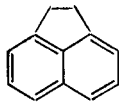
Хотя и приближенно, адсорбционное разделение аренов газойлевых фракций по показателям преломления ( $n_D^{21} < 1,53$  и  $n_D^{20} > 1,53$ ) дает представление о соотношении моно- и бициклоаренов. С повышением температур кипения фракции содержание бициклических аренов в их смеси с моноциклическими в большинстве случаев возрастает (табл. 1.10).

**ТАБЛИЦА 1.10. Содержание бициклических ( $n_D^{20} > 1,53$ ) аренов в смеси с моноциклическими в 50-градусных фракциях газойлей некоторых нефтей СССР**

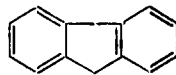
Нефть	Содержание бициклических углеводородов, % (на сумму аренов)		
	200—250 °С	250—300 °С	300—350 °С
Ромашкинская	25	67	62
Туймазинская	24	45	54
Узеньская	44	45	54
Западно-сургутская	63	52	58
Губкинская	58	64	58
Старогрозненская	46	47	60
Южно-аламышикская	70	70	74
Эхлбинская	41	68	75
Троицко-анастасиевская	53	64	58

Интересно, что с утяжелением фракции различие в содержании бициклических аренов для разных нефтей снижается: для фракций 200—250 °С содержание бициклических аренов изменяется от 24 до 70 %, для фракций 250—300 °С — от 45 до 70 % и для фракций 300—350 °С — от 54 до 75 %.

Среди алкилбензолов преобладают ди- и тризамещенные, содержащие одну слабозвешенную (одна боковая метильная группа в цепи) или неразветвленную длинную алкильную цепь и одну-две метильные группы, соединенные с кольцом. Моноалкилбензолы в существенных количествах, по-видимому, не содержатся. Идентифицированы метилданы, тетралин и его производные, а также метилпроизводные аценафтена (III) и флуорена (IV)



(III)



(IV)

В некоторых нефтях идентифицированы нафталин и его моно-, ди-, три- и тетраметилзамещенные.

По-видимому, как для циклоалканов, так и для аренов газойлевых фракций нефтей могут быть сформулированы следующие закономерности строения: а) циклические структурные единицы молекул представлены в основном конденсированными в одно ядро системами; связанные алкановыми цепями или через один атом циклические структуры нехарактерны; б) преобладают молекулы, имеющие от двух до четырех заместителей в циклических структурах, при наличии длинной алкильной цепи она имеет неразветвленное или слабозвешенное строение.

### 1.3.5. Гетероатомные соединения

**Серусодержащие соединения.** В газойлевых фракциях сернистых нефтей серусодержащие соединения определяются в значительных количествах. Если в молекулах серусодержащих соединений атом серы один, содержание их (в %) определяют по формуле

$$SM_{\text{ср}}/32$$

где  $M_{\text{ср}}$  — средняя молекулярная масса серусодержащих соединений;  $S$  — содержание серы, %.

Для газойлей, перегоняющихся от 200 до 350 °С, средняя молекулярная масса 200—220 и доля серусодержащих соединений, следовательно, примерно равна содержанию серы (в %), умноженному на 7.

В табл. 1.11 приводятся данные о содержании серы в газойлевых фракциях нефтей СССР.

ТАБЛИЦА 1.11. Содержание серы в нефтях и их газойлевых фракциях

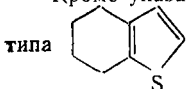
Нефть	Массовое содержание серы, %		
	в нефти	во фракции 200—350 °С	
		в расчете на фракцию	в расчете на серу
Узеньская (XV горизонт)	0,16	0,044	6,29
Западно-сургутская (Бх)	1,73	0,650	8,64
Новопортовская	0,14	0,069	19,37
Ромашкинская	1,61	1,100	17,08
Шелкановская	4,45	4,040	26,87
Троицко-анастасиевская (IV горизонт)	0,22	0,090	16,40
Туймазинская	1,44	0,990	18,56
Ножовская (турнейский ярус)	5,10	3,200	14,31
Самотлорская	0,96	0,570	16,39

Содержание серы во фракциях 200—350 °С меньше содержания серы в нефти. В большинстве случаев фракции 200—350 °С содержат от 15 до 25 % серы нефти, в некоторых случаях — 5—10 %. С утяжелением фракции содержание серы всегда возрастает.

Содержание серы вторичного происхождения — меркаптанов, дисульфидов и элементарной серы — обычно очень мало. Содержатся в основном сульфиды циклического строения и *остаточная* сера, соединения с атомом серы, входящим преимущественно в кольцо тиофенового типа. Нефти, в газойлевых фракциях которых содержится значительное количество меркаптанов, редки. С утяжелением фракций доля остаточной серы, как правило, возрастает.

Наиболее вероятная структура монотиацклоалканов — это ядро с одной длинной неразветвленной или малоразветвленной цепью и двумя-тремя метильными заместителями. Тиациклоалканы содержат только метильные заместители. При дегидрировании тиациклоалканов по Зелинскому в арены превращается  $\approx 30$  %. Циклические сульфиды, содержащие неконденсированные кольца, отсутствуют.

Кроме указанных в таблице 1.12, по всей вероятности, возможны структуры



**Кислородсодержащие соединения.** Кислород в газойлевых фракциях содержится в виде фенолов и кислот и, главным образом (90—95 %), в виде практически неизученных соединений нейтрального характера. О суммарном содержании

ТАБЛИЦА 1.12. Структурно-групповая характеристика сераорганических соединений фракции 190—360 °С арланской нефти



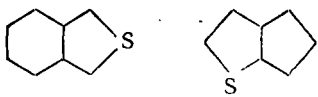
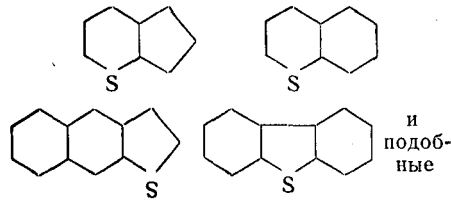
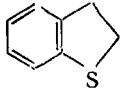
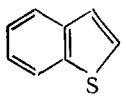
Соединения	Основной структурный элемент	Содержание, % (на сумму сераорганических соединений)	
Тиациклопентаны		41,26	
Тиофены		26,49	
Тиабикклоалканы		16,55	
Триатрицикланы		6,36	
Сульфиды	$R-S-R'$	5,19	
Тиаинданы		2,23	
Тианафены		1,62	

ТАБЛИЦА 1.13. Кислотное число некоторых нефтей и их газойлевых фракций

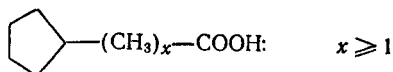
Нефть	Фракция, °С	Кислотное число, мг/г	
		на нефть	на фракцию
Ромашкинская	220—350	0,14	0,065
Узеньская	200—350	0,08	0,031
Западно-сургутская	200—350	0,04	0,036
Губкинская	240—320	0,067	0,010
Старогрозненская	200—350	0,10	0,017
Южно-аламышская	200—350	1,30	0,064
Эхабинская	200—350	0,61	0,234
Троицко-анастасиевская	200—350	1,10	0,417

кислых кислородных соединений дает представление кислотное число (табл. 1.13).

Как видно из данных табл. 1.13, значение кислотного числа для газойлей меньше, чем для нефтей, из которых они получены, но не имеет с последним прямой связи.

Кислотное число газойлей различных нефтей может варьировать очень сильно. Для газойлей большинства нефтей кислотное число меньше 0,1 мг/г, но есть нефти и со значительно более высокими кислотными числами газойлей. Так, фракция 200—320 °С тереньюзюкской нефти неокамского горизонта (Эмбенский район) имеет кислотное число 1,47 мг/г. Обычно содержание кислот в газойлевых фракциях не превышает 1,5 %, а для большинства нефтей значительно ниже, однако имеются исключения. В румынской нефти содержание кислот во фракции 200—370 °С достигает 7,2 %: это, по-видимому, рекордное содержание кислот в газойлевой фракции.

На основании ранних исследований полагали, что содержащиеся в нефти кислоты в основном имеют строение типа



В настоящее время установлено, что нефтяные кислоты представляют собой карбоновые кислоты, в которых карбоксильная группа может быть соединена

**ТАБЛИЦА 1.14. Содержание нефтяных кислот и фенолов в некоторых нефтях СССР**

Нефть	Содержание, %	
	кислот	фенолов
<b>Западная Сибирь</b>		
усть-балыкская (Б <sub>1</sub> )	0,002	0,004
русская	0,0007	0,0034
южно-балыкская	0,014	0,014
<b>Сахалин</b>		
южно-коленин-ская	0,046	0,096
одонтинская	4,80	—
<b>Пермская область</b>		
ножовская (Турнейский ярус)	0,032	0,055
майкорская	0,060	0,080

с углеводородными радикалами различного строения, — алифатическими неразветвленными и разветвленными, циклоалкановыми моно- и бициклическими с резким преобладанием структур, не дегидрирующихся до ареновых колец, ареновыми моно- и бициклическими.

Во фракциях 200—350 °С могут содержаться алифатические кислоты C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>, и целый ряд их выделен. Выделенные кислоты имеют неразветвленный и малоразветвленный (одна метильная группа) углеводородные радикалы. Выделены циклопентанкарбоновые, метил-, диметил- и триметилциклопентакарбоновые, циклопентилуксусная, метил- и диметилциклопентилуксусная, циклогексанкарбоновая кислота и ее метилпроизводные.

Хотя накопленных данных и недостаточно, создается впечатление, что углеводородный скелет нефтяных кислот аналогичен по структуре углеводородам фракций, в которых они содержатся. В газойлевых фракциях

нефтей установлено также наличие фенолов — крезолов, ксиленолов, этил- и диэтилфенолов, нафтолов.

В газойлях нефтей соотношение различных кислот и фенолов может сильно варьировать, но, по-видимому, в большинстве случаев преобладают кислоты, содержащие циклоалкановые негидрирующиеся структуры — циклопентановые, бициклические с конденсированными циклопентановыми кольцами и бициклические мостикового строения. В некоторых нефтях при малом общем содержании кислых кислородных соединений фенолов содержится больше, чем кислот (табл. 1.14). Эти же данные показывают, насколько сильно различается содержание кислых кислородных соединений в разных нефтях.

**Азотсодержащие соединения.** В газойлевых фракциях содержание соединений азота мало, так как основная часть азотсодержащих соединений нефти


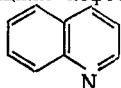
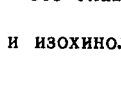


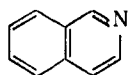
сосредоточена в остатках. Содержание азота в газойлевых фракциях, как правило, не превышает 0,1 % и увеличивается со средней молекулярной массой фракции. Так, в туймазинской нефти содержание азота во фракциях газойля составляет (в %):

200—250 °С	0,058
250—300 °С	0,079
300—350 °С	0,089

Азот содержится как в основных, так и в нейтральных соединениях. Для многих нефтей отношение содержания азота в основных соединениях к общему содержанию азота составляет 22—35 %, почти не изменяясь для различных фракций нефти. В других случаях основных соединений в газойлевых фракциях содержится больше или меньше. Так, содержание основных соединений азота составляет (в % на общее содержание азота):

Туймазинская нефть	25,2
фракции 200—250 °С	0,5
250—300 °С	1,4
300—350 °С	8,8
Ромашкинская нефть	34
фракции 175—300 °С	100
200—350 °С	87

Основные соединения азота в газойлевых фракциях нефтей — это главным образом производные пиридина , хинолина  и изохинолина 

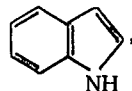


В газойлях некоторых нефтей обнаружены амины.

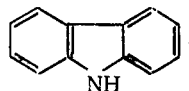
Нейтральные соединения азота представлены производными пиррола



индола



карбазола



### 1.3.6. Влияние химического состава на некоторые свойства газойлей

При применении газойлей в качестве дизельного топлива наиболее важными их характеристиками являются цетановое число и температура застывания. Поскольку наибольшими цетановыми числами и температурами застывания обла-

ТАБЛИЦА 1.15. Структурно-групповой состав и свойства газойлей (200—350 °С) некоторых нефтей

Нефть	Цетановое число	Температура застывания, °С	$C_{11}$	$C_{12}$	$\sigma_A$	$K_0$
Усть-балыкская	58	-17	60	30	10	1,29
Шаимская	59	-18	56	34	10	1,19
Западно-сургутская	59	-20	65	26	9	1,05
Губкинская	57	-14	55	34	11	1,15
Новопортовская	50	-27	45	28	27	1,39
Узеньская	69	-5	77	16	7	0,72
Валенская	39	Ниже -60	27	66	7	2,38
Русская	34	-58	27	59	13	2,28

96 ТАБЛИЦА 1.16. Групповой и структурно-групповой состав масляных фракций

Нефть, фракции °С	Групповой состав, %				Структурно-групповой состав						Содержание парафина, %
	алканы и циклоалканы	арены			число колец в средней молекуле			содержание атомов углерода, %			
		всего	$n_D^{20} < 1,53$	$n_D^{20} > 1,53$	общее	ареновых	циклоалкановых	ареновых колец	в циклоалкановых колец	в алкановых цепях	
<b>Ромашкинская</b>											
350—400	60	40	14	26	1,57	0,72	0,85	20	21	59	13
400—450	51	49	19	30	1,94	1,13	0,81	24	13	63	14
450—500	46	54	16	38	2,43	1,58	0,85	27	9	64	12
<b>Туймазинская</b>											
350—400	60	39	18,3	20,7	1,19	0,77	0,42	21	11	68	12
400—450	57	41	16,0	25,0	1,30	0,96	0,34	22	9	69	11
450—500	51	46	17,5	28,5	1,45	1,24	0,21	24	5	71	9
<b>Узеньская (XV горизонт)</b>											
350—400	86	14	5	9	1,09	0,30	0,79	10	20	70	35
400—450	86	14	6	8	1,37	0,40	0,97	9	21	70	43
450—500	82	18	7	11	1,80	0,47	1,33	10	21	69	45
<b>Западно-сургутская (БХ)</b>											
350—400	59	41	15	26	1,97	0,60	1,37	16	29	55	11
400—450	52	48	19	29	2,29	0,90	1,39	23	23	54	5
450—490	47	53	20	33	2,72	1,17	1,55	26	23	51	5
<b>Губкинская</b>											
350—400	69	31	10	21	1,92	0,64	1,28	17	25	58	14
400—450	65	35	14	21	2,15	0,95	1,20	21	17	62	16
450—500	60	40	15	25	2,61	1,17	1,44	22	17	61	11
<b>Самотлорская</b>											
350—400	56	44	21	23	2,00	0,78	1,22	21	24	54	3
400—450	46	54	19	35	2,42	1,00	1,42	23	24	53	5
450—500	36	64	20	44	2,98	1,20	1,78	24	24	52	6

дают нормальные алканы, эти характеристики в определенной степени анти-батны. Допуская некоторое упрощение, нефти можно разбить на две группы: 1) содержащие фракции 200—350 °С с цетановым числом 50 и выше и температурой застывания —30 °С и выше; 2) содержащие фракции 200—350 °С с цетановым числом 45 и ниже и температурой застывания — 50 °С и ниже.

Ко второй группе относятся нефти, газойли которых почти не содержат нормальных алканов, мало — изоалканов и отличаются высокой концентрацией циклоалканов. В наибольшей степени в этой группе выделяются нефти типа троичко-анастасиевской.

Из данных табл. 1.15 видно, что существует вполне определенная корреляция в структурно-групповых характеристиках газойлей и их цетановых числах и температурах застывания. С увеличением содержания углерода в алкановых цепях и уменьшением цикличности средней молекулы возрастает цетановое число. При увеличении содержания углерода в ареновых кольцах цетановое число снижается.

#### 1.4. МАСЛЯНЫЕ ФРАКЦИИ

В результате увеличения молекулярной массы число возможных и реально содержащихся в масляных фракциях нефтей изомеров настолько велико, а количество каждого из них настолько мало, что выделить и идентифицировать удастся только нормальные алканы, некоторые изоалканы и арены, сведения о составе масляных фракций нефтей в значительной степени описываются полуколичественно соотношением содержания атомов углерода в алкановых, циклоалкановых и ареновых структурах.

Состав масляных фракций, как и нижекипящих, для разных нефтей существенно различается (табл. 1.16).

Содержание суммы алканов и циклоалканов во фракции 350—500 °С изменяется от 85 % для высокопарафинистой узеньской нефти до 46,5 % для самотлорской нефти. Эти значения близки к крайним возможным для масляных фракций нефтей.

С утяжелением фракции содержание суммы алканов и циклоалканов, как правило, снижается. Соотношение алканы: циклоалканы сильно отличается для масляных фракций разных нефтей. Так, для суммы масляных фракций самотлорской нефти оно составляет 1,2, а для русской нефти — всего 0,165. Содержание алканов неразветвленного и малоразветвленного строения приблизительно характеризуется выходом парафина из соответствующих фракций. Из данных табл. 1.16 видно, насколько велики различия в содержании парафина для одноименных фракций различных нефтей, но нужно иметь в виду, что вместе с нормальными и малоразветвленными алканами в «парафине» содержатся высокоплавкие циклоалканы с длинными неразветвленными алкильными цепями.

Смеси алканов и циклоалканов, из которых депарафинизацией удалены высокоплавкие углеводороды, могут сильно различаться по соотношению углерода в циклоалкановых кольцах и алкановых структурах и цикличности средней молекулы (табл. 1.17).

**ТАБЛИЦА 1.17. Содержание изоалканов и циклоалканов в масляных фракциях некоторых нефтей**

Нефть	Содержание, % (на сумму)	
	изоал- канов	цикло- алканов
<b>Фракция 350—420 °С</b>		
Месторождения	1	99
Нефтяные Камни		
Ромашкинская	25	75
Западно-сургутская	29	71
<b>Фракция 350—500 °С</b>		
Самотлорская	47	53
Новопортовская	49*	51

\*Вместе с нормальными алканами.

Содержание аренов с утяжелением фракции, как правило, возрастает.

Общее число колец в средней молекуле масляных фракций увеличивается с утяжелением фракций и варьирует для разных нефтей в широких пределах. Наиболее высокой цикличностью средней молекулы отличаются нефти типа тронцо-анастасиевской. Число ареновых колец в средней молекуле может быть как больше, чем циклоалкановых (ромашкинская, туймазинская), так и меньше, но во всех случаях с утяжелением фракции оно возрастает. Число циклоалкановых колец с утяжелением фракции также обычно возрастает, но если содержание углерода в ареновых кольцах при этом увеличивается, то в циклоалкановых кольцах — или убывает, или, реже, остается неизменным. Содержание углерода в алкильных цепях с утяжелением фракции в большинстве случаев или несколько возрастает, или практически не изменяется, т. е. увеличение содержания углерода в ареновых кольцах в основном связано с заменой циклоалкановых структур на ареновые. Содержание углерода в алкильных цепях всегда больше, чем в ареновых и циклоалкановых структурах (40—70 %).

### 1.4.1. Алканы

В пределах 350—500 °С перегоняются нормальные алканы  $C_{21} - C_{34}$ . В масляных фракциях большинства нефтей все эти углеводороды присутствуют в большем или меньшем количестве. В масляных фракциях нефтей типа тронцо-анастасиевской (валенская, русская и др.) неразветвленные алканы практически не содержатся, а содержание изоалканов невелико. Степень разветвленности содержащихся в масляных фракциях изоалканов невелика, поэтому часть их в смеси с нормальными алканами образует комплекс с мочевиной, они в значительной степени выделяются вместе с последними при депарафинизации масляных фракций, особенно высококипящих.

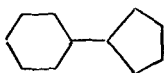
Значительная часть изоалканов, содержащихся в масляных фракциях нефтей, имеет изопреноидное строение, в масляных фракциях нефтей идентифицированы изопреноиды, начиная с 2,6,10,14-тетраметилнонадекана (т. кип. 351 °С) и кончая 2,6,10,14,19,23,27,31-октаметилдококтаном (ликопаном) с т. кип. 495 °С.

### 1.4.2. Циклоалканы

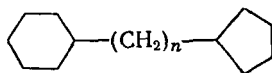
Состав циклоалканов масляных фракций чрезвычайно сложен. В настоящее время результаты их исследований можно обобщить следующим образом:

а) циклоалканы масляных фракций нефтей могут иметь шестичленные и пятичленные кольца;

б) кольца циклоалканов в основном конденсированы, строение циклоалканов по типу (I), (II) и (III) нехарактерно



(I)

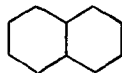


(II)

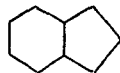


(III)

в) конденсированные циклоалканы могут иметь мостиковое строение и строение типа (IV) и (V)



(IV)



(V)

В масляных фракциях большинства нефтей в наибольшем количестве содержатся моноциклические циклоалканы, с ростом цикличности циклоалканов содержание их закономерно снижается. В масляных фракциях русской нефти, отличающейся высоким содержанием циклоалканов, в наибольших концентрациях содержатся тетрациклические циклоалканы, концентрация циклоалканов возрастает с увеличением числа колец от одного до четырех.

Соотношение циклоалканов, имеющих шестичленные кольца, пятичленные кольца, и мостикового строения для некоторых нефтей характеризуется данными табл. 1.18.

ТАБЛИЦА 1.18. Распределение циклоалканов во фракциях 350—420 °С некоторых нефтей (%)

Нефть	цикло-С <sub>6</sub>	цикло-С <sub>5</sub>	Мостикового строения и гем-замещенные
Месторождения Нефтяные Камни	11	53	36
Косчагыльская	22		78
Грозненская парафинистая	34	54	12
Ромашкинская	33	42	25
Западно-сургутская	29	21	50

Для исследованных случаев содержание циклоалканов с циклогексановыми, способными к дегидрированию по Зелинскому кольцами, не превышает трети от циклоалканов. Необходимо иметь в виду, что циклоалканы с шестичленными кольцами могут иметь в молекуле одновременно и пятичленные кольца.

В общем характер строения циклоалканов масляных фракций такой же, как и газойлевых, — циклоалкановое ядро имеет 2—4 заместителя С<sub>1</sub>—С<sub>2</sub>, и остальной алифатический углерод содержится в неразветвленной или малоразветвленной алифатической цепи. Различия в свойствах циклоалканов одноименных фракций разных нефтей связаны в первую очередь с распределением циклоалканов по количеству циклов в молекуле, типом колец (пяти- и шестичленные) и характером их конденсации.

### 1.4.3. Арены

Арены в масляных фракциях нефтей содержат, как правило, наряду с ареновыми циклоалкановые кольца.

С увеличением средней молекулярной массы (температур перегонки) масляных фракций число ареновых колец в средней молекуле аренов возрастает, однако рост числа атомов углерода в циклоалкановых кольцах и алкильных цепях приводит к тому, что доля атомов углерода, содержащихся в ареновых кольцах, не возрастает (табл. 1.19).

ТАБЛИЦА 1.19. Эмпирические формулы и соотношение водород:углерод для средних молекул аренов масляных фракций нефтей

Фракция, °С	Среднее число атомов углерода в молекуле	Среднее значение $x$ в формуле $C_nH_{2n-x}$	Среднее атомное отношение водород:углерод
350—400	21	9,5	1,54
400—450	26	12	1,54
450—500	31	14	1,55

С утяжелением фракции содержание углерода в ареновых кольцах снижается, хотя содержание ареновых колец в средней молекуле арена и значение  $x$  в формуле  $C_nH_{2n-x}$  и повышается. Это связано как с увеличением общей цикличности средней молекулы, так и с повышением содержания углерода в алкильных цепях.

Хотя основная масса аренов масляных фракций нефтей содержит не более трех ареновых колец и значительная часть углеродных атомов молекул входит в циклоалкановые кольца и алкильные цепи, в небольших количествах содер-

жата конденсированные полициклические арены, в которых доля циклоалкановых колец и алкильных цепей мала (табл. 1.20).

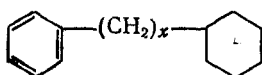
**ТАБЛИЦА 1.20. Характеристика полициклических аренов, выделенных из масляных фракций нефти**

Средняя молекулярная масса	Т. пл., °С	Элементный состав, %		Эмпирическая формула	Наименьшее возможное число ареновых колец в средней молекуле
		С	Н		
299	234	93,56	6,45	$C_nH_{2n-27,3}$ $n = 23,3$	4
316	199—200	94,10	5,83	$C_nH_{2n-31,2}$ $n = 24,8$	5
460	316—318	93,96	6,00	$C_nH_{2n-44,4}$ $n = 36,0$	7

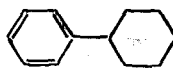
Алифатические заместители в аренах представлены одной — тремя метильными и этильными заместителями и одной цепью, имеющей неразветвленное или малоразветвленное строение, в которой содержатся остальные алифатические атомы углерода. Для аренов данной молекулярной массы с увеличением содержания углерода в кольцах (с ростом числа колец) длина алкильной цепи снижается.

Установлено, что в аренах, имеющих три конденсированных кольца, фенантреновая структура сильно преобладает над антраценовой.

Совокупность имеющихся в настоящее время данных позволяет достаточно уверенно предполагать, что, как правило, все кольца (ареновые и циклоалкановые) в молекулах аренов конденсированы в одно ядро; строение, при котором кольца соединены алифатическими цепями или одной С—С-связью по типу (VI) и (VII) для нефтяных углеводородов нехарактерно



(VI)



(VII)

#### 1.4.4. Гетероатомные соединения

Серусодержащие соединения. Содержание серы во фракциях 350—500 °С некоторых нефтей характеризуется данными табл. 1.21.

**ТАБЛИЦА 1.21. Содержание серы в нефтях и масляных фракциях**

Нефть	Фракция, °С	Содержание серы, %		Содержание серы во фракции 350—500 °С, % (от содержания серы в нефти)
		в нефти	во фракции	
Узеньская (XV горизонт)	350—500	0,16	0,18	27,1
Западно-сургутская (Бх)	350—490	1,73	1,81	22,6
Новопортовская	350—480	0,14	0,17	32,8
Арланская	350—450	2,68	2,85	17,2
Шелкановская	350—400	4,45	4,85	17,2
Туймазинская	350—500	1,44	2,05	35,4
Самотлорская	350—500	0,96	1,64	45,8

Содержание серы в сумме масляных фракций, как правило, выше, чем в нефти. С увеличением температур перегонки масляной фракции данной нефти содержание серы в ней практически всегда увеличивается. Так как средняя молекулярная масса серусодержащих соединений, входящих в масляные фракции, высока, содержание этих соединений в масляных фракциях значительно. При содержании во фракции 350—500 °С 2 % серы, средней молекулярной массе серусодержащих соединений 360 и при условии, что молекула содержит один атом серы, содержание их составляет:  $2 \cdot 360 / 32 = 22,5$  %.

Сера в масляных фракциях содержится в значительной степени в виде сульфидов (50—70 %) и в тиофеновых кольцах.

При гидрировании масляных фракций в мягких условиях, исключающих гидрокрекинг, обессеривание их сопровождается снижением общего числа колец в средней молекуле без снижения молекулярной массы. Это показывает, что сульфиды масляных фракций нефти являются циклическими.

**Азотсодержащие соединения.** Содержание азота в масляных фракциях нефти изменяется от 0,02 до 0,2 % без четкой связи с содержанием азота в нефти. По-видимому, это связано с различиями в термической стабильности азотсодержащих соединений, частью разлагающихся при перегонке нефти и переходящих в дистилляты. Как и для газойлевых фракций, большая часть азотсодержащих соединений имеет нейтральный характер.

**Кислородсодержащие соединения.** Содержание нефтяных кислот в масляных фракциях различных нефтей резко различается.

Изменение содержания нефтяных кислот с изменением температур перегонки фракций для различных нефтей также различается, что отчасти может быть связано с разницей в их термической стабильности.

При получении масляных фракций в промышленных условиях они всегда в небольшой и различной степени содержат непредельные продукты разложения, быстро окисляющиеся кислородом воздуха. Поэтому содержание как кислот, так и нейтральных кислородсодержащих соединений масляных фракций нефтей — величина весьма непостоянная. Вез связи с содержанием кислорода в нефти содержание кислорода в масляных фракциях изменяется от 0,02 до 1 %.

## 1.5. ГУДРОНЫ

### 1.5.1. Групповой состав

Остатки после отгонки фракций, перегоняющихся до 480—500 °С, — гудроны — содержат, как и дистилляты, алканы, циклоалканы и арены и, кроме того, смолы и асфальтены.

Гудроны различных нефтей резко различаются по групповому составу. Они содержат меньше алкано-циклоалканов, чем высококипящие масляные фракции, в общем сохраняя особенности группового состава масляных фракций.

### 1.5.2. Твердые углеводороды

Нормальный алкан с наименьшим числом углеродных атомов, который может содержаться в гудроне, — пентатриаконтан  $C_{35}H_{72}$  имеет т. пл. 74,7 °С. Между тем твердые углеводороды гудронов, выделяемые депарафинизацией после удаления асфальтенов, имеют, как правило, температуры плавления не выше 65 °С, а во многих случаях значительно ниже. Это указывает, что твердые углеводороды гудронов в основной массе не являются нормальными алканами. Действительно, твердые углеводороды из гудронов представлены в основном циклоалканами (табл. 1.22). Петролатумы содержат также арены с одним, двумя и тремя ареновыми кольцами, которые могут содержать и циклоалкановые кольца. Так, из гудрона ромашкинской нефти были выделены твердые (т. пл. 33 °С) арены средней молекулярной массы 617 с эмпирической формулой  $C_{44,78}H_{76,63}(C_nH_{2n-12,9})$ . После гидрирования ареновых колец эмпирическая формула была  $C_{44,09}H_{85,58}(C_nH_{2n-3,8})$ . Это соответствует содержанию в средней молекуле двух конденсированных ареновых колец и одного — циклоаренового.

**ТАБЛИЦА 1.22. Групповой химический состав твердых деасфальтированных углеводородов гудронов разных месторождений (в % на сумму)**

Типы углеводородов	Нефть		
	туймазинская	ромышкин-ская	суруханская отборная
Нормальные алканы	6,2	5,7	9,9
Изоалканы	0	2,5	8,5
Циклоалканы с неразветвленными алкановыми цепями	23,2	23,8	67,3
Циклоалканы с разветвленными алкановыми цепями	52,0	25,4	13,2
Арены с неразветвленными цепями	4,6	16,4	0,0
Арены с разветвленными цепями	14,0	26,2	4,1

Приведенные в таблице данные носят полуколичественный характер, но тем не менее они достаточно надежно описывают состав твердых углеводородов гудронов.

### 1.5.3. Циклоалканы

Циклоалканы гудронов практически не изучены, имеются только данные о структурно-групповом составе их после депарафинизации.

Смеси циклоалканов и низкозастывающих изоалканов из гудронов имеют среднюю молекулярную массу 630—700. В большинстве случаев (но не всегда) число колец в средней молекуле возрастает относительно масляной фракции, однако рост числа углеродных атомов в алкановых цепях обгоняет рост их числа в кольцах и доля углерода в алкановых цепях при переходе от последней масляной фракции к гудрону в смеси изоалканы — циклоалканы возрастает. Цикличность средней молекулы для смеси изоалканы — циклоалканы из гудрона разных нефтей сильно различается — от 1,53 для усть-балыкской нефти до 4,25 для эхабинской.

Учитывая, что смеси содержат не имеющие колец изоалканы и циклоалканы с одним-двумя кольцами, нужно полагать, что при среднем содержании циклоалкановых колец около четырех имеются углеводороды с числом колец восемь и более. По-видимому, все кольца циклоалканов в основном конденсированы в одном ядре: строение, при котором циклоалкановые кольца разделены алкановыми цепями, нехарактерно.

### 1.5.4. Арены

Арены гудронов содержат кроме аренов циклоалкановые кольца, по-видимому, как правило, конденсированные в одном ядре. С повышением молекулярной массы аренов содержание углерода в алкановых цепях увеличивается, т. е. рост числа атомов углерода в алкановых цепях обгоняет рост числа атомов углерода в циклоалкановых и ареновых кольцах.

Благодаря этому атомное отношение Н:С с ростом молекулярной массы гудронов возрастает, оно выше, чем для аренов масляных фракций.

### 1.5.5. Смолы

Смолами называют вещества нефти, растворимые в низкокипящих алканах, но не десорбируемые этими растворителями (в отличие от аренов) с поверхности силикагеля при хроматографии. Массовое содержание смол в нефтях в боль-



шинстве случаев находится в пределах 5—20 %, однако имеются нефти как вообще не содержащие смол, так и содержащие их 30 % и более.

Смоли различных нефтей существенно различаются по средней молекулярной массе — от 450 до 1500. Суммарное содержание гетероатомов изменяется также в широких пределах — от 3,5 до 12,5 %, но во всех случаях содержание гетероатомов в средней молекуле больше единицы, т. е. смолы можно рассматривать как смесь гетероатомных соединений, содержащих более одного гетероатома в молекуле. Из гетероатомов больше всего, как правило, содержится кислорода.

Атомное соотношение водород : углерод ниже, чем для аренов из гудронов, т. е. смолы беднее водородом.

Смоли можно фракционировать применением различных вымывающих (при хроматографии) и растворяющих растворителей.

Выделенные ступенчатой десорбцией с силикагеля четыреххлористым углеродом, бензолом и ацетоном, а затем растворенным в феноле из смолы ромашкинской нефти фракции отличаются по молекулярной массе — от 485 до 1270,

**ТАБЛИЦА 1.23. Характеристика смол туймазинской нефти, нерастворимых и растворимых в пропане**

Средняя молекулярная масса	Элементный состав, %					Эмпирическая формула	Атомное отношение водород : углерод
	C	H	S	N	O		
<b>Нерастворимые в пропане</b>							
825	80,93	9,76	3,82	0,79	4,70	$C_{55,6}H_{80,5}(C_nH_{2n-31})$	1,45
<b>Растворимые в пропане</b>							
584	82,31	10,42	3,25	0,71	3,31	$C_{40,1}H_{60,9}(C_nH_{2n-19})$	1,52

соотношению Н : С — от 1,23 до 1,55 и по содержанию гетероэлементов — от 6,67 до 11,54 %. Эти данные показывают, насколько сложна смесь веществ, определяемая термином *смолы*.

Из смол туймазинской нефти 87,3 % осаждаются пропаном. Растворимые и нерастворимые в пропане при 75 °С и объемном отношении пропан : сырье = 50 : 1 смолы резко различаются по свойствам (табл. 1.23).

Растворимые в пропане смолы туймазинской нефти по результатам аналитического гидрирования и кольцевого анализа содержат в средней молекуле 5 колец, из них 3,4 % ареновых, 31,5 % атомов углерода в ареновых и 14,5 % — в циклоалкановых кольцах. В результате гидрирования молекулярная масса этих смол практически не менялась, это указывает, что гетероатомы входят в кольца и поэтому действительное число колец больше, а содержание углерода в алкановых цепях — меньше, чем определено.

Нерастворимые в пропане смолы имеют более ненасыщенный характер и, очевидно, содержат в средней молекуле большее число колец. Аналогичные данные были получены для растворимых в пропане смол и других нефтей. Так, для средней молекулы растворенных в пропане смол из смеси эмбенских нефтей было найдено: содержание колец — 5, в том числе ареновых — 2,7 %, содержание углерода в ареновых кольцах 29 и циклоалкановых — 24,5 %.

Таким образом, смолы — гетероатомные соединения, содержащие в основном более одного гетероатома в молекуле, и имеющие ареновые и циклоалкановые кольца с алкильными заместителями. По-видимому, кольца в основном конденсированы в одном ядре. Явно прослеживается близость строения аренов гудронов и смол, последние отличаются содержанием гетероэлементов и большей циклическостью.

## 1.5.6. Асфальтены

Асфальтены — вещества, нерастворимые в алканах и циклоалканах  $C_5-C_7$ , — наиболее высокомолекулярные составляющие нефти.

Выделенные из нефти асфальтены — твердые, хрупкие вещества темно-коричневого или черного цвета, не плавящиеся без разложения. Содержание их в нефтях изменяется в широких пределах — от 20 % и более до полного отсутствия.

Содержание асфальтенов в гудронах в результате частичного разложения смол и асфальтенов при перегонке может быть и больше, и меньше первоначального.

Среднечисловая молекулярная масса нефтяных асфальтенов, определяемая криоскопически в нафталине (определение в бензоле дает завышенные значения в результате ассоциации молекул асфальтенов), составляет 1600—6000, в большинстве случаев —  $2100 \pm 400$ . Средневесовая молекулярная масса асфальтенов составляет 8000—10 000. Фракционированием можно разделить асфальтены на фракции со среднечисловой молекулярной массой от 700 до 24 000.

Асфальтены значительно беднее водородом, чем смолы (атомное отношение водород : углерод =  $1,03 \div 1,20$ ). Содержание гетероатомов в асфальтенах обычно (но не всегда) больше, чем в смолах из того же гудрона, содержание серы и особенно кислорода в асфальтенах довольно часто ниже, чем в смолах, содержание же азота всегда выше. В асфальтенах содержится основная часть азота нефти. Содержание серы  $x_{S_{асф}}$  (в %) в асфальтенах связано с содержанием серы в нефтях  $x_{S_{нефт}}$  (в %) и приближенно может быть описано соотношением

$$x_{S_{асф}} = 1,6x_{S_{нефт}} + 0,8$$

В среднестатистической молекуле асфальтенов содержание гетероатомов, видимо, всегда больше единицы.

Асфальтены обладают высокой парамагнитностью —  $10^{18} \div 10^{19}$  спин/г, характерной для структур, содержащих много конденсированных ареновых колец.

Исследование асфальтенов с помощью деструктивной хроматографии, ИКС- и ЯМР-спектроскопии позволило установить, что в ароматических кольцах содержится 50—60 % атомов углерода средней молекулы асфальтенов, 8—20 % атомов углерода содержится в метильных и 20—40 % — в метиленовых группах.

Алифатический углерод представлен в основном метильными, этильными и пропильными заместителями ареновых ядер, причем содержание этих заместителей уменьшается в ряду  $CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7$ , алкановые цепи с четырьмя и более атомами углерода практически отсутствуют. Только 5—6 % атомов водорода связано с ареновыми углеродными атомами, что указывает на высокую степень конденсации и замещения водородных атомов ареновых колец.

Из совокупности данных, полученных при исследовании асфальтенов, следует, что ареновые кольца в молекулах асфальтенов представлены в основном единичными конденсированными ядрами, содержащими 10—20 колец, изолированные алифатическими углеродными атомами нафталиновые, фенантроновые и т. д. структуры нехарактерны. Единное ядро углеродных атомов, входящих в циклы, содержит кроме конденсированных ареновых колец конденсированные циклоалкановые кольца. Краевые атомы ядра, образованного конденсированными ареновыми и циклоалкановыми кольцами, в значительной степени замещены метильными, этильными и пропильными группами. Кроме того, среднестатистическая молекула асфальтенов содержит один — три фрагмента, связанных с ядром циклического углерода одной связью и содержащих три-четыре конденсированных кольца, одно из которых ареновое или гнофенсовое, а остальные — циклоалкановые. Эти фрагменты имеют молекулярную массу 300—500, 9—25 % углеродных атомов их содержится в ареновых кольцах, 35—60 % — в циклоалкановых и 25—45 % — в алкановых цепях  $C_1 - C_3$ .

Принципиальное отличие асфальтенов от смол — нерастворимость их в алканах и циклоалкановых углеводородах  $C_5 - C_7$  — не связано с принципиальными отличиями в их строении. Различия в растворимости обусловлены отличиями

чиями в содержании углерода в ареновых, циклоалкановых и алкановых структурах в среднестатистической молекуле и средней величине молекулы. Ясно прослеживается генетическая связь между смолами и асфальтенами данной нефти, так же как между смолами и ареновыми углеводородами.

Различие асфальтенов нефтей разных месторождений связано в основном с различием соотношений ареновых, циклоалкановых и алкановых структур в средней молекуле асфальтенов.

### 1.5.7. Металлорганические соединения

Металлорганические соединения ванадия, никеля, железа, меди, цинка и других металлов, содержащиеся в нефтях, в основном сосредоточены в гудроне, хотя некоторая часть их летуча и при перегонке переходит в масляные дистилляты. Содержание металлов в тяжелых дистиллятах составляет 0,01 от содержания их в остатке перегонки. Основная часть металлов связана со смолами и асфальтенами. При выделении из гудрона смолисто-асфальтеновой части 80 % и более металлов выделяется вместе со смолисто-асфальтеновыми веществами. Значительная часть металлов находится в нефтях в виде металлпорфириновых комплексов. Содержание металлорганических соединений в нефтях с высоким содержанием гетероатомных соединений, смол и асфальтенов значительно — на два-три порядка выше, чем в малосернистых нефтях с низким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. В высокосмолистых высокосернистых нефтях содержание ванадия достигает  $2 \cdot 10^{-2}$  %, никеля  $1 \cdot 10^{-2}$  %, содержание других металлов значительно ниже.

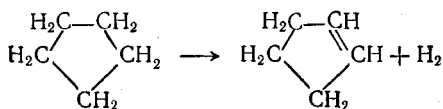
# I. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

## 2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГАЗОФАЗНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

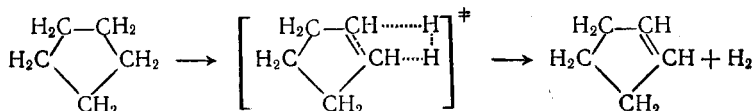
Промышленные процессы проводятся под давлениями, при которых мономолекулярные реакции не лимитируются активными соударениями и протекают по первому порядку. Поэтому мы не рассматриваем здесь область низких давлений, когда мономолекулярные реакции протекают по второму или промежуточному между первым и вторым порядку. В большинстве случаев (но не во всех) отношение реакционного объема к поверхности реактора и давление в промышленных процессах таковы, что роль стенки для протекающих в газовой фазе реакций незначительна. Поэтому во всех случаях, когда это специально не оговаривается, предполагается, что реакции в газовом объеме не зависят от отношения поверхности реакционного устройства к его объему ( $S/V$ ) и материала стенки, т. е. являются *гомогенными газофазными*.

### 2.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

*Молекулярными* называются элементарные реакции, реагенты и продукты которых являются молекулами. В молекулярной реакции имеется только одно промежуточное состояние — активированный комплекс. Например, реакция









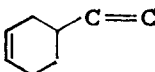

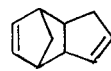
при молекулярном механизме ее должна протекать следующим образом:



Молекулярные реакции углеводородов распространены мало и играют небольшую роль при термических реакциях углеводородов и их смесей; для насыщенных углеводородов ролью молекулярных реакций можно вообще пренебречь, так как со значительно большей скоростью протекают реакции с промежуточным образованием радикалов.

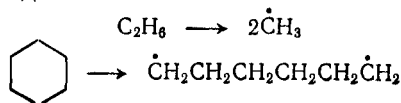
В табл. 2.1 приведены кинетические параметры (предэкспоненциальный множитель  $k_0$  и энергия активации  $E$ ) некоторых молекулярных реакций.

ТАБЛИЦА 2.1. Кинетика некоторых молекулярных реакций углеводородов

Тип реакции	$k_0$ , $\text{с}^{-1}$ (для мономолекулярных реакций); $k_0$ , $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ (для бимолекулярных реакций)	$E$ , кДж·моль $^{-1}$
 $\rightarrow$ $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	$10^{13,3}$	137
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \rightarrow$ 	$10^{11,9}$	125
$\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\overset{\text{C}}{\text{C}}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	$10^{11,2}$	137
 $\rightarrow$  + $\text{H}_2$	$10^{12}$	178
 $\rightarrow$  + $\text{H}_2$	$10^{13}$	246
$2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \rightarrow$ 	$10^{10,22}$	103
$2$  $\rightarrow$ 	$10^{9,78}$	71

## 2.2. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД МОЛЕКУЛ НА РАДИКАЛЫ

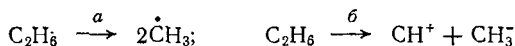
Если на данной связи в молекуле сосредоточится энергия, равная или большая прочности связи, то эта связь разрывается. Распад связи, в принципе, может идти с переходом электронов двухэлектронной связи на орбитали разных атомов или одного из атомов. В первом случае (*гомолитический распад*), образуются два радикала или бирадикал:



Во втором случае (*гетеролитический распад*) образуются два разноименно заряженных иона:



Энергия активации таких реакций равна их тепловому эффекту. Затраты теплоты на распад углеводородной молекулы на ионы намного больше, чем энергия гомолитического разрыва связей. Например, в случае этана реакции



имеют тепловой эффект соответственно  $-360$  и  $-1200$  кДж·моль $^{-1}$ .

При одинаковых предэкспоненциальных множителях соотношение скоростей равно

$$w_a/w_b = e^{840000/RT}$$

при  $600^\circ C \approx 10^{50}$ , распад на ионы совершенно ничтожен относительно распада на радикалы. Энергия активации термического разложения углеводородных молекул на ионы настолько велика, что такой распад в газовой фазе при обычных условиях не происходит.

Предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции углеводородных молекул на радикалы в большинстве случаев составляет  $10^{15}-10^{17}$  с $^{-1}$ . В первом приближении предэкспоненты в значениях констант скорости распада углеводородной молекулы по различным связям одинаковы, следовательно, с наибольшей скоростью молекула распадается на радикалы по наименее прочной связи. Например, молекула этана может распадаться по связи С—С и по связям С—Н. Энергия разрыва их соответственно  $360$  и  $410$  кДж/моль. Следовательно, соотношение скоростей распада на метильные и этильные радикалы и атомы водорода составляет  $e^{50000/RT}$  (при  $600^\circ C \approx 10^3$ ), т. е. распад по связям С—Н несуществен относительно распада по связи С—С (табл. 2.2).

ТАБЛИЦА 2.2. Энергия разрыва связей R—R' в молекулах водорода и углеводородов (в кДж/моль $^{-1}$ )

R'	R								
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>
H	435	435	410	444	360	410	395	456	356
CH <sub>3</sub>	435	368	354	398	312	357	351	414	301
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	410	354	342	385	293	342	336	400	288
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	444	398	385	443	330	385	381	452	345
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	360	312	293	330	243	293	280	366	257
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	410	357	342	385	293	343	336	400	289
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	395	351	336	381	280	336	325	392	283
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	456	414	400	452	366	400	392	462	353
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	356	301	288	345	257	289	283	353	244

Энергии разрыва связей изменяются в углеводородах в широких пределах от  $\approx 240$  до  $\approx 450$  кДж·моль<sup>-1</sup>. В алканах связи С—Н прочнее связей С—С.

В молекулах алкенов связи С—С и С—Н у атома углерода с двойной связью значительно прочнее, чем в молекулах алканов, а связи, сопряженные с двойной, т. е. находящиеся к ней в  $\beta$ -положении, сильно ослаблены относительно таких же связей в алканах. Двойная связь прочнее ординарной, но значительно меньше, чем в два раза. Энергия разрыва  $\pi$ -связи в алкене (тепловой эффект реакции  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ) равна 249 кДж·моль<sup>-1</sup>. Если двойная связь — сопряженная, то энергия раскрытия  $\pi$ -связи меньше на  $\approx 60$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Например, для реакции



тепловой эффект (прочность сопряженной  $\pi$ -связи) составляет 192 кДж·моль<sup>-1</sup>.

В молекулах аренов связи  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$  и  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$  ( $\text{C}_{\text{ар}}$  — атом углерода, находящийся в ареновом кольце) прочнее связей С—Н и С—С в алканах, а связи, сопряженные с ареновым кольцом, ослаблены. Сопряжение с ареновым кольцом снижает прочность связи приблизительно так же, как и сопряжение с двойной связью.

Прочность связей С—Н в циклоалкановых кольцах такая же, как связей  $\text{C}_{\text{втор}}-\text{H}$  в алканах. Связи С—С в циклогексановом кольце приблизительно на 8 кДж·моль<sup>-1</sup>, а в циклопентановом — на 25 кДж·моль<sup>-1</sup> менее прочны, чем в молекулах алканов.

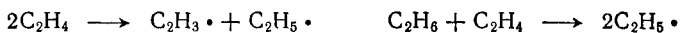
Зная энергию разрыва связи, можно оценить (с точностью приблизительно до одного порядка) значение константы скорости распада молекулы по этой связи по уравнению

$$k = 10^{16 \pm 1} e^{-D/RT}$$

где  $D$  — энергия разрыва связи.

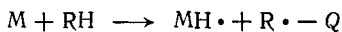
### 2.3. БИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ

Радикалы могут образовываться не только при мономолекулярном распаде, но и при бимолекулярных реакциях типа:



Энергия активации таких реакций равна их тепловому эффекту или на 4—8 кДж·моль<sup>-1</sup> выше.

В ряде случаев образование радикалов по бимолекулярной реакции проходит с большей скоростью, чем при мономолекулярном распаде молекул. Полагая, что реакция диспропорционирования молекул



проходит с константой скорости

$$k = ze^{-Q/RT}$$

где  $z$  — удельное число столкновений, т. е. полагая, что стерический коэффициент равен единице, для соотношения скоростей  $\omega$  бимолекулярного и мономолекулярного образования радикалов получаем

$$\omega = \frac{10^{14} e^{-Q/RT} [M] [RH]}{10^{16} e^{-D/RT} [RH]}$$

или

$$\omega = \frac{10^{14} e^{-Q/RT} [M] [RH]}{10^{16} e^{-D/RT} [M]}$$

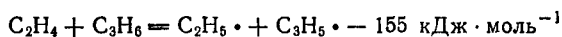
в зависимости от того, в какой молекуле содержится связь с минимальной прочностью  $D$ . При парциальных давлениях  $M$  и  $RH$ , равных 0,1 МПа

$$\omega = 10^{-2} e^{-(Q-D)/RT} \cdot 10^{-5} = 10^{-7} e^{-(Q-D)/RT}$$

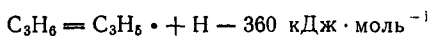
и  $\omega > 1$  при  $10^{(D-Q)/2,3RT} > 10^7$ , откуда при 1000 К условием большей скорости бимолекулярного образования радикалов является:

$$(D - Q) > 2,3R \cdot 7 = 134 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

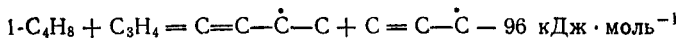
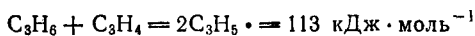
Так, в смеси этилена с пропиленом бимолекулярная реакция



значительно быстрее мономолекулярной



Повышение давления и снижение температуры увеличивает скорость бимолекулярного образования радикалов относительно мономолекулярного распада. В большинстве случаев мономолекулярное образование радикалов идет с большей скоростью, чем бимолекулярное. Уникально низкую эндотермичность имеют реакции диспропорционирования аллена типа



При наличии в смеси углеводородов аллена и не очень низких давлениях образование бирадикалов по реакциям такого типа идет значительно быстрее практически любой мономолекулярной реакции распада углеводородов на радикалы.

## 2.4. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ

Радикалы, являясь химически ненасыщенными частицами, обладают высокой реакционной способностью и вступают в различные реакции с очень большой скоростью. Ниже перечислены типы реакций радикалов.



## 2.4.1. Замещение (отрыв атома водорода)

### Реакции



протекают с энергией активации  $E$ , зависящей от теплового эффекта  $Q$ . Эта зависимость описывается для реакций углеводородных радикалов с углеводородными молекулами с точностью  $\pm 6$  кДж·моль<sup>-1</sup> правилом Поляни — Семенова

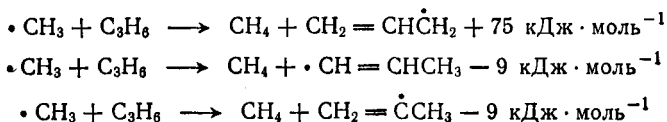
$$E = 48 - 0,25Q \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

для экзотермических реакций и

$$E = 48 - 0,25Q + Q = 48 + 0,75Q \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

для эндотермических.

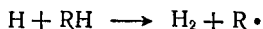
При наличии в молекуле связей С—Н с существенно различной прочностью реакция радикала с молекулой в значительной степени селективна. Например, взаимодействие метильного радикала с молекулой пропилена может привести к следующим реакциям замещения:



Энергии активации, по правилу Поляни — Семенова, составляют соответственно 29, 54 и 54 кДж·моль<sup>-1</sup>. Разница в 25 кДж·моль<sup>-1</sup> значений энергии активации соответствует при одинаковых предэкспоненциальных множителях различию в скоростях реакции при 1000 К примерно в 20 раз.

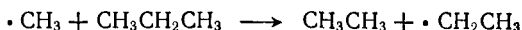
Предэкспоненциальные множители констант скорости реакций замещения углеводородных радикалов имеют значение  $10^{11 \pm 1} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Для реакций замещения с углеводородными молекулами атома водорода типа



энергия активации, хотя и с меньшей, чем для углеводородных радикалов, точно, может быть также определена по правилу Поляни — Семенова, а предэкспоненциальный множитель на два порядка выше, чем для углеводородных радикалов ( $10^{13 \pm 1} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Реакции отрыва радикалов типа



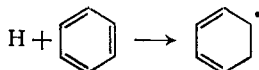
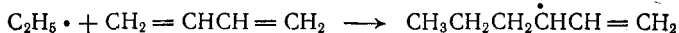
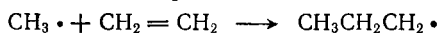
вследствие как энергетических (высокая энергия активации), так и стерических (малый стерический множитель) факторов значительно (не менее чем на два порядка) медленнее реакции отрыва атома водорода и потому, как правило, не наблюдаемы. В табл. 2.3 приведены кинетические параметры некоторых реакций замещения.

ТАБЛИЦА 2.3. Кинетика некоторых реакций замещения для атома водорода и углеводородных радикалов

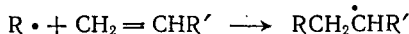
Реакция	$k_0$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$E$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$H + C_4H_{10} \rightarrow H_2 + \text{втор-}C_4H_9\cdot$	$10^{12,61 \pm 0,30}$	$22 \pm 2,7$
$H + \text{изо-}C_4H_{10} \rightarrow H_2 + \text{трет-}C_4H_9\cdot$	$10^{13,27 \pm 0,09}$	$22,4 \pm 0,7$
$H + C_2H_4 \rightarrow H_2 + C_2H_3\cdot$	$10^{12,93 \pm 0,15}$	$30,1 \pm 2,1$
$CH_3\cdot + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	$10^{11,7}$	$41,5 \pm 2,1$
$CH_3\cdot + C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + \text{втор-}C_4H_9\cdot$	$10^{11,21 \pm 0,16}$	$37,8 \pm 1,3$
$CH_3\cdot + \text{изо-}C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + \text{трет-}C_4H_9\cdot$	$10^{11,00 \pm 0,27}$	$32,6 \pm 2,1$
$CH_3\cdot + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_3H_7\cdot$	$10^{10,5 \pm 0,3}$	$31,4 \pm 2,5$
$CH_3\cdot + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5CH_2\cdot$	$10^{11,00 \pm 0,26}$	$35,4 \pm 2,2$
$C_2H_5\cdot + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H$	$10^{11,5}$	$45,2$
$C_2H_5\cdot + C_7H_{16} \rightarrow C_2H_6 + \text{втор-}C_7H_{15}\cdot$	$10^{12,0}$	$44,4 \pm 1,7$

## 2.4.2. Присоединение

При взаимодействии радикала с молекулой ненасыщенного углеводорода наряду с отрывом атома водорода может проходить присоединение радикала по кратной связи:



Энергия активации реакций присоединения также связана с тепловым эффектом ее согласно правилу Поляни — Семенова. При реакции



затрачивается 249 кДж·моль<sup>-1</sup> на разрыв  $\pi$ -связи и выделяется в зависимости от вида R и R' 325—354 кДж·моль<sup>-1</sup> при образова-

ТАБЛИЦА 2.4. Кинетика некоторых реакций присоединения для атома водорода и углеводородных радикалов

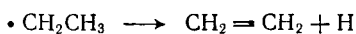
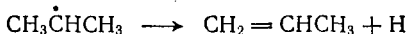
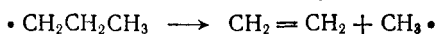
Реакция	$k_0$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$E$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5\cdot$	$10^{13,02 \pm 0,27}$	$7,4 \pm 1,9$
$H + \text{изо-}C_4H_8 \rightarrow C_4H_9\cdot$	$10^{13,95}$	$9,2$
$H + C_6H_6 \rightarrow C_6H_7\cdot$	$10^{12,69}$	$12,1 \pm 2,5$
$CH_3\cdot + C_2H_4 \rightarrow C_3H_7\cdot$	$10^{11,31 \pm 0,10}$	$29,7 \pm 0,9$
$CH_3\cdot + C_3H_6 \rightarrow C_4H_9\cdot$	$10^{11,40 \pm 0,53}$	$31,7 \pm 4,2$
$C_2H_5\cdot + C_2H_4 \rightarrow C_4H_9\cdot$	$10^{11,63 \pm 0,51}$	$33,5 \pm 3,8$

ний  $\sigma$ -связи С—С. Следовательно, тепловой эффект реакции составляет 76—105 кДж·моль<sup>-1</sup> и энергия активации, по правилу Поляни—Семенова, 22—29 кДж·моль<sup>-1</sup>. Для реакций присоединения атома водорода тепловой эффект выше +160 кДж·моль<sup>-1</sup> и энергия активации составляет всего  $\approx 8$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Предэкспоненциальный множитель констант скорости реакций присоединения радикалов и атома водорода приблизительно такой же, как и для реакций замещения (табл. 2.4).

### 2.4.3. Распад

Радикалы могут распадаться по связи, находящейся в  $\beta$ -положении относительно углеродного атома, несущего неспаренный электрон, с образованием  $\pi$ -связи:



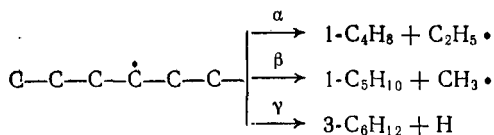
Реакции распада обратны реакциям присоединения по  $\pi$ -связи, и энергию активации их также можно определить по правилу Поляни—Семенова (табл. 2.5).

ТАБЛИЦА 2.5. Кинетика реакций распада некоторых углеводородных радикалов

Предэкспоненциальный множитель реакций распада углеводородных радикалов равен  $10^{14 \pm 1} \text{ с}^{-1}$ .

Реакция	$k_0, \text{ с}^{-1}$	$E, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$10^{14,37 \pm 0,20}$	$166,2 \pm 3,0$
$\text{C}_3\text{H}_7\cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\cdot$	$10^{14,76 \pm 0,31}$	$140,3 \pm 2,9$
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	$10^{14,6}$	$159,0 \pm 4,2$
<i>втор</i> - $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_7\cdot$	$10^{13,5}$	108,8

Когда радикал может распадаться по разным направлениям, вероятности распада по различным связям определяются в первую очередь соотношением тепловых эффектов возможных реакций. Например, для реакций распада

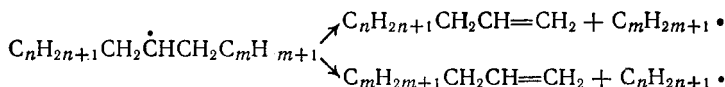


тепловые эффекты равны:  $Q_\alpha = -126$ ,  $Q_\beta = -138$ ,  $Q_\gamma = -188$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Соответственно энергии активации, по правилу Поляни—Семенова,  $E^a \approx 142$ ,  $E^b \approx 151$ ,  $E^y \approx 189$  кДж/моль и соотношение скоростей реакций при одинаковых предэкспоненциальных множителях

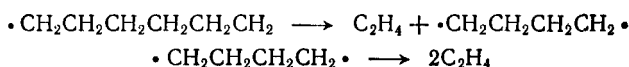
$$\omega_a : \omega_b : \omega_y \approx e^{-142000/RT} : e^{-151000/RT} : e^{-189000/RT}, \quad \text{при } 1000 \text{ К} - 1 : 0,3 : 0,003$$

Если в результате распада вторичного алкильного радикала с неразветвленной углеродной цепью образуются алкильные радикалы с различным числом углеродных атомов



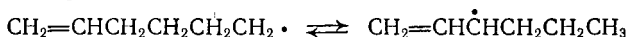
то энергетически более выгоден и происходит с большей скоростью распад, при котором образуется больший радикал.

Бирадикалы распадаются так же, как и радикалы, но свободные валентности при этом исчезают. Например:

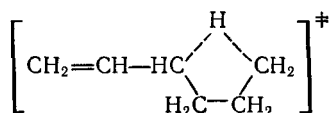


#### 2.4.4. Изомеризация

При внутримолекулярном отрыве атома водорода происходит изомеризация радикала:



Такие реакции протекают через циклическое переходное состояние (активированный комплекс):



Кинетические параметры таких реакций экспериментально не изучены. Оценка порядка возможного значения энергии активации изомеризации радикала в результате внутримолекулярной реакции замещения может быть сделана следующим образом. Энергия активации может быть представлена суммой

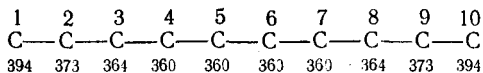
$$E = E' + E''$$

где  $E'$  — энергия активации соответствующей бимолекулярной реакции замещения;  $E''$  — энергия напряжения в циклическом активированном комплексе, равная энергии напряжения соответствующего циклоалканового кольца.

Энергия напряжения в циклоалкановом кольце равна разности прочности связей  $C_{стор}-C_{стор}$  в нормальном алкановом углеводороде с таким же числом углеродных атомов и связи  $C-C$  в кольце. Например, прочность связи  $C-C$  в циклобутановом кольце составляет  $208 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а связи  $C_2H_5-C_2H_5$  —  $342 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

энергия напряжения циклобутанового кольца равна  $342 - 208 = 134$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Такой расчет дает для энергии напряжения в циклопропановом, циклопентановом, циклогексановом, циклогептановом, циклооктановом и циклононановых кольцах значения 147, 46, 13, 29, 42 и 55 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно.

Рассмотрим в качестве примера изомеризацию нормальных децильных радикалов. Примем следующие значения прочности связей  $\dot{C}-H$ :



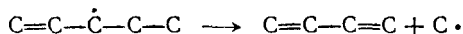
Изомеризация  $1 \rightarrow 2$  идет с выделением 21 кДж·моль<sup>-1</sup>, и энергия активации ее по правилу Поляни—Семенова  $\approx 42$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Энергия напряжения трехчленного цикла в активированном комплексе  $\begin{array}{c} H \\ | \\ H_2C-C-N \\ | \quad | \quad | \\ \dots \quad \dots \quad \dots \end{array}$  равна 147 кДж·моль<sup>-1</sup>, следо-

вательно,  $E_{1 \rightarrow 2} \approx 189$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Для других реакций изомеризации получаем (в кДж·моль<sup>-1</sup>):

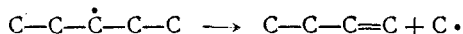
			2 $\rightarrow$ 1	210
1 $\rightarrow$ 3	174	3 $\rightarrow$ 1	204	
1 $\rightarrow$ 4	86	4 $\rightarrow$ 1	120	
1 $\rightarrow$ 5	53	5 $\rightarrow$ 1	87	
1 $\rightarrow$ 6	69	6 $\rightarrow$ 1	103	
1 $\rightarrow$ 7	82	7 $\rightarrow$ 1	116	
1 $\rightarrow$ 8	95	8 $\rightarrow$ 1	125	

Теоретическая оценка дает для величины предэкспоненциального множителя в выражении константы скорости изомеризации через шестичленный активированный комплекс значение  $\approx 10^{11,5}$  с<sup>-1</sup>, через трехчленный —  $10^{12,5} \div 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Так как при распаде радикалов предэкспоненциальный множитель имеет значение  $\approx 10^{14}$  с<sup>-1</sup>, а энергия активации распада радикалов по связи  $C-C$  с образованием  $\pi$ -связи составляет 100—140 кДж·моль<sup>-1</sup>, распад значительно быстрее 1,2- и 1,3-изомеризации, 1,5-изомеризация быстрее распада, 1,4-, 1,6- и 1,7-изомеризация проходят со скоростями одного порядка с распадом. Неосуществимость 1,2-изомеризации алкильных радикалов установлена экспериментально.

В случае алкенильных радикалов распад типа

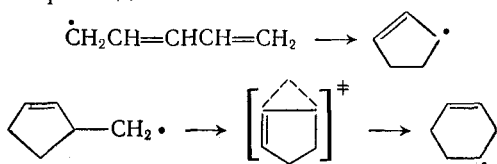


происходит значительно медленнее, чем в случае алкильных радикалов вследствие большей эндотермичности. При равных предэкспонентах распад подобного алкильного радикала



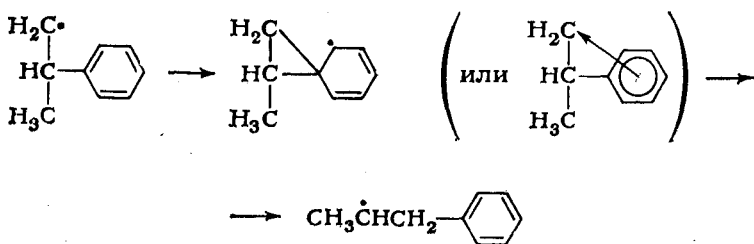
быстрее при 1000 К примерно в 100 раз. В результате этого для алкенильных радикалов скорости изомеризации возрастают относительно скорости их распада.

Возможна также изомеризация радикала при внутримолекулярной реакции присоединения типа:



Экзотермичность присоединения по  $\pi$ -связи приводит к осуществимости этих реакций несмотря на меньшее, чем для реакций распада, значение предэкспоненциального множителя. Как и в случае внутримолекулярной реакции замещения, присоединение облегчено в случае образования пяти- и шестичленного циклов.

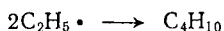
Для аренов наблюдается 1,2-переход фенильного радикала, также связанный с внутримолекулярным присоединением:



В случае аренов образование промежуточного трехчленного цикла происходит значительно легче, чем в случае алкильных радикалов.

#### 2.4.5. Рекомбинация и диспропорционирование

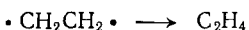
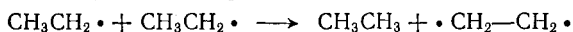
Реакция рекомбинации обратна реакции мономолекулярного распада молекулы на радикалы



а реакция диспропорционирования радикалов обратна реакции бимолекулярного образования их



Реакцию диспропорционирования можно рассматривать как реакцию замещения радикала радикалом:



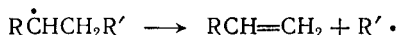
Энергия активации реакций рекомбинации и диспропорционирования равна нулю, а предэкспоненциальный множитель близок к числу соударений:  $10^{13} \div 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ; гибель радикалов происходит при каждом или одном из пяти—десяти столкновений их.

При рекомбинации атомов водорода образование молекулы возможно лишь в случае, когда часть выделяющейся при образовании связи энергии отводится третьей частицей, т. е. рекомбинация может произойти только при тройном соударении двух атомов водорода с какой-либо молекулой. Удельная частота тройных соударений составляет  $\approx 10^{15,6} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . При атмосферном давлении концентрация молекул в газе  $\approx 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$  и скорость рекомбинации атомов водорода равна  $10^{15,6} \cdot 10^{-5} [\text{H}]^2 = 10^{11} [\text{H}]^2$ . Если концентрация атомов водорода в газе имеет такой же порядок, как углеводородных радикалов, то гибель атомов водорода при столкновении их с радикалами пойдет со скоростью  $\approx 10^{14} [\text{H}] [\text{R}\cdot] \approx \approx 10^{14} [\text{H}]^2$ , т. е. в 1000 раз большей, чем при рекомбинации атомов водорода.

## 2.5. СООТНОШЕНИЕ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛОВ

Радикал может вступать в несколько различных реакций рассмотренного типа. Направление преимущественного превращения радикала определяется соотношением скоростей возможных реакций, которое в свою очередь определяется как типом радикала, так и молекул, с которыми он может реагировать.

Для алкильных радикалов, распадающихся по связи C—C



энергия активации распада составляет  $\approx 125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Бимолекулярная реакция замещения с молекулой алкана для таких радикалов имеет энергию активации  $42\text{—}50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Соотношение скоростей реакций распада и замещения имеет следующий порядок величины

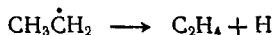
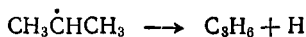
$$\frac{10^{14} e^{-125000/RT} [\text{R}\cdot]}{10^{11} e^{-45000/RT} [\text{R}\cdot][\text{M}]} = 10^3 e^{-80000/RT} / [\text{M}]$$

при атмосферном давлении  $10^8 e^{-80000/RT}$ ; при температурах выше 550 К преобладает распад. Практически в термических процессах не применяются температуры ниже 700 К. При такой температуре соотношение скоростей распада радикалов и стабилизации их в соответствующие молекулы алканов составляет  $\approx 55$ , и реакция замещения имеет скорость одного порядка с реакцией распада только при  $\approx 5 \text{ МПа}$ .

При реакциях алкильного радикала с молекулой алкена энергия активации  $\approx 30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и соотношение скоростей распада радикала и реакций замещения и присоединения имеет порядок  $10^7 e^{-95000/RT} / p$  (где  $p$  — давление, МПа). В случае 700 К и 0,1 МПа распад быстрее бимолекулярных реакций примерно в 7 раз, и при давлении порядка 1 МПа и выше бимолекулярные реакции идут с большей скоростью. В случае повышения температуры до 1000 К распад радикала становится при атмосферном давлении в 1000 раз более быстрым, чем бимолекулярные реакции для него, и при

обычно применяемых давлениях бимолекулярные реакции становятся несущественными.

В случае распада с отщеплением атома водорода

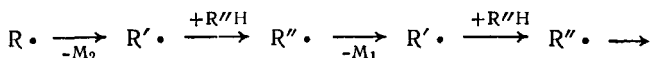


тепловой эффект составляет  $-165 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и энергия активации  $\approx 175 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . В этом случае отношение скоростей распада и замещения с молекулами алканов имеет при атмосферном давлении порядок  $10^8 e^{-130000/RT}$ . Отношение составляет при 800, 1000 и 1100 К соответственно 0,3, 16 и 63. Повышение давления до 1 МПа снижает отношение до 0,03, 1,6 и 6,3. Таким образом, температура и давление сильно влияют на направление преобладающего превращения радикалов, способных распадаться только с отщеплением атома водорода.

Относительно немногие радикалы практически не распадаются в условиях процессов термической переработки нефти, и для них существенны только бимолекулярные реакции. К таким радикалам относятся  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$ .

## 2.6. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Образовавшийся радикал при распаде или реакции с молекулой превращается в другой радикал; так происходит до тех пор, пока не произойдет столкновение двух радикалов, приводящее к их рекомбинации или диспропорционированию. Происходит ряд превращений одних радикалов в другие. Так как число радикалов, могущих образоваться в данной системе, невелико, на некоторой стадии образуется радикал, уже принимавший участие в одной из предыдущих стадий, и возникает регулярное чередование двух или нескольких последовательных элементарных реакций, например:



Этот процесс продолжается до тех пор, пока радикал не погибнет в результате реакций рекомбинации или диспропорционирования. В чередующихся элементарных реакциях расходуется исходное вещество, и первичное образование одного радикала приводит к превращению числа молекул, равного числу элементарных реакций с участием молекул исходного вещества, проходящих от появления до гибели свободной валентности. Реакции такого типа называются *цепными реакциями* или *цепными процессами*.

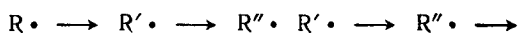
### 2.6.1. Термины теории неразветвленных реакций

Элементарная реакция, при которой радикалы образуются из молекулы (при мономолекулярном распаде) или молекул (при бимолекулярном диспропорционировании молекул на радикалы), на-

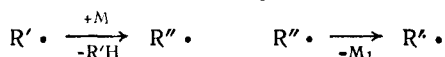


зывается *реакцией инициирования цепи*. Реакции превращения одних радикалов в другие, при которых расходуется исходное вещество, называются *реакциями продолжения цепи*. Реакции, при которых радикалы гибнут, превращаясь в стабильные молекулы в результате рекомбинации или диспропорционирования, называются *реакциями обрыва цепи*. Если реакция радикала с молекулой приводит к образованию малоактивного радикала, который практически вступает только в реакции диспропорционирования и рекомбинации, то реакцией обрыва цепи является реакция образования этого радикала. При рекомбинации и диспропорционировании радикалов скорость реакции обрыва цепи пропорциональна квадрату концентрации радикалов, и такой обрыв цепей называется *квадратичным*. При обрыве цепей в результате образования малоактивных радикалов, не способных к реакциям продолжения цепи, скорость обрыва пропорциональна концентрации радикалов в первой степени, и такой обрыв называется *линейным*.

Совокупность элементарных реакций продолжения цепи, повторение которых дает цепной процесс, называется *звеном цепи*. Например, для приведенной схемы



звеном цепи является совокупность реакций:



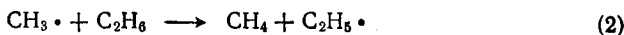
В одном звене цепи расходуется одна молекула исходного вещества. Поэтому число молекул, расходующихся в результате образования в стадии инициирования радикала, равно числу звеньев цепи, называемому длиной цепи. Длина цепи  $\nu$  равна отношению скорости реакции  $\omega$ , выраженной в молекулах, образовавшихся за единицу времени, к скорости инициирования цепей  $\omega_{\text{иниц}}$ , выраженной в радикалах, образующихся в стадии инициирования цепей в единицу времени.

Длина цепи определяется соотношением скоростей реакций продолжения и обрыва цепей. Рассмотрим в качестве иллюстрации термический распад этана.

В результате распада молекулы этана по слабейшей связи образуются метильные радикалы:



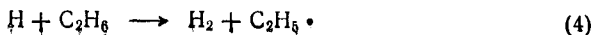
Метильный радикал при реакции с молекулой этана превращается в этильный:



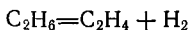
Этильный радикал распадается:



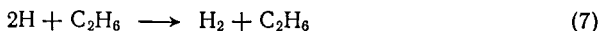
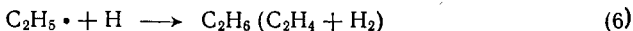
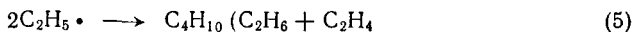
При реакции атома водорода с молекулой этана регенерируется метильный радикал:



Чередование элементарных реакций (3) и (4) дает реакцию распада этана по стехиометрическому уравнению:



Чередование реакций (3) и (4) может оборваться при реакциях:



Реакция (1)—реакция инициирования цепи. Неповторяющаяся реакция продолжения цепи (2) называется, для отличия от повторяющихся реакций продолжения цепи (3) и (4), *реакцией передачи цепи*. Совокупность реакций (3) и (4) является звеном цепи. Реакции (5)—(7)—реакции квадратичного обрыва цепи.

## 2.6.2. Кинетика неразветвленных реакций

Рассмотрим особенности кинетики неразветвленных цепных реакций на примере термического распада этана. Этан расходуется в реакциях (1), (2) и (4) и регенерируется в реакциях (5) и (6). Полагая, что вероятность прохождения реакций (5) и (6) с образованием этана равна  $\alpha$ , можем записать:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{d\tau} = k_1[\text{C}_2\text{H}_6] + k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{C}_2\text{H}_6] + k_4[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] - \alpha k_5[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]^2 - \alpha k_6[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]$$

Запишем кинетические уравнения образования всех радикалов:

$$\frac{d[\text{CH}_3 \cdot]}{d\tau} = 2k_1[\text{C}_2\text{H}_6] - k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]}{d\tau} = k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{C}_2\text{H}_6] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] + k_4[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] - 2k_5[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]^2 - k_6[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]$$

$$\frac{d[\text{H}]}{d\tau} = k_3[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] - k_4[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] - k_6[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] - 2k_7[\text{H}]^2[\text{C}_2\text{H}_6]$$

Поскольку радикалы вступают в реакции с очень большой скоростью, обычно за очень малое время от начала реакции достигается равенство скоростей образования и гибели всех участвующих в реакции радикалов, в результате этого их концентрации практически на всем протяжении процесса постоянны, т. е.  $d[\text{R} \cdot]/d\tau = 0$  (принцип стационарности), и дифференциальные уравнения можно заменить алгебраическими:

$$2k_1[\text{C}_2\text{H}_6] - k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

$$k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{C}_2\text{H}_6] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] + k_4[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] - 2k_5[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]^2 - k_6[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot][\text{H}] = 0$$

$$k_3[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] - k_4[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] - k_6[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] - 2k_7[\text{H}]^2[\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

Складывая эти уравнения, получаем:

$$2k_1[\text{C}_2\text{H}_6] = 2k_5[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot]^2 + k_6[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5 \cdot] + 2k_7[\text{H}]^2[\text{C}_2\text{H}_6]$$

т. е. скорость реакций иницирования цепей равна скорости реакций их обрыва.

Обычно одна из реакций обрыва цепей много быстрее остальных, которыми можно пренебречь.

Предположим, что:

$$2k_5 [C_2H_5 \cdot]^2 \ll k_6 [H] [C_2H_5 \cdot] \gg 2k_7 [H]^2 [C_2H_6]$$

Тогда, пренебрегая слагаемыми  $2k_5 [C_2H_5 \cdot]^2$  и  $2k_7 [H]^2 [C_2H_6]$ , получаем:

$$2k_1 [C_2H_6] = k_6 [H] [C_2H_5 \cdot]$$

Учитывая, что  $k_2 [CH_3 \cdot] [C_2H_6] = 2k_1 [C_2H_6]$ , получаем далее:

$$-k_3 [C_2H_5 \cdot] + k_4 [H] [C_2H_6] = 0$$

$$k_3 [C_2H_5 \cdot] - k_4 [H] [C_2H_6] - k_6 [H] [C_2H_5 \cdot] = 0$$

Сравнение этих двух уравнений показывает:

$$k_3 [C_2H_5 \cdot] \gg k_6 [H] [C_2H_5 \cdot] \ll k_4 [H] [C_2H_6]$$

Действительно, так как концентрация радикалов очень мала, слагаемые, содержащие  $[R \cdot]^2$ , несущественны. Так как  $k_6 [H] [C_2H_5 \cdot]$  — скорость реакции обрыва цепи, а  $k_3 [C_2H_5 \cdot]$  и  $k_4 [H] [C_2H_6]$  — скорость реакций продолжения цепи, значит, скорость реакций продолжения цепи значительно больше скорости реакции ее обрыва. Итак, имеем два уравнения с двумя неизвестными ( $[C_2H_5 \cdot]$  и  $[H]$ ):

$$k_3 [C_2H_5 \cdot] = k_4 [H] [C_2H_6]$$

$$2k_1 [C_2H_6] = k_6 [H] [C_2H_5 \cdot]$$

Первое уравнение показывает, что скорости элементарных реакций продолжения цепи, составляющих звено цепи, равны. Второе уравнение, как мы уже знаем, показывает, что скорости реакций иницирования и обрыва цепей также одинаковы. Из системы двух уравнений с двумя неизвестными находим:

$$[H] = (2k_1 k_3 / k_4 k_6)^{1/2} \quad \text{и} \quad [C_2H_5 \cdot] = (2k_1 k_4 / k_3 k_6)^{1/2} [C_2H_6]$$

Вернувшись к кинетическому уравнению расходования этана и учитывая, что

$$k_4 [H] [C_2H_6] \gg k_2 [CH_3 \cdot] [C_2H_6] = 2k_1 [C_2H_6] = k_6 [H] [C_2H_5 \cdot] \gg k_5 [C_2H_5]^2$$

$$\text{и} \quad [H] = (2k_1 k_3 / k_4 k_6)^{1/2}$$

находим:

$$-d [C_2H_6] / d\tau = k_4 [H] [C_2H_6] = (2k_1 k_3 k_4 / k_6)^{1/2} [C_2H_6]$$

Таким образом, цепной процесс распада этана описывается кинетическим уравнением первого порядка. Эффективная энергия активации  $E$  равна:

$$E = 0,5 (E_1 + E_3 + E_4 - E_6)$$

Длина цепи  $\nu$ :

$$\nu = (2k_1 k_3 k_4 / k_6)^{1/2} [C_2H_6] : 2k_1 [C_2H_6] = (k_3 k_4 / 2k_1 k_6)^{1/2}$$

Если более быстрой реакцией обрыва цепей является реакция (5), то аналогично получаем

$$2k_1 [C_2H_6] = 2k_5 [C_2H_5 \cdot]^2 \quad \text{и} \quad k_3 [C_2H_5 \cdot] = k_4 [H] [C_2H_6]$$

откуда

$$[C_2H_5 \cdot] = (k_1/k_5)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}$$

$$- (d [C_2H_6]/d\tau) = k_3 (k_1/k_5)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}$$

В этом случае реакция имеет порядок  $1/2$ . Эффективная энергия активации  $E$  равна:

$$E = E_3 + 0,5 (E_1 - E_5)$$

Длина цепи  $\nu$  в этом случае:

$$\nu = k_3/2 (k_1/k_5)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}$$

Наконец, если цепи обрываются по реакции (7), то

$$2k_1 [C_2H_6] = 2k_7 [H]^2 [C_2H_6]$$

$$[H] = (k_1/k_7)^{1/2}$$

а скорость реакции:

$$- (d [C_2H_6]/d\tau) = k_4 (k_1/k_7)^{1/2} [C_2H_6]$$

Эффективная энергия активации

$$E = E_4 + 0,5 (E_1 - E_7)$$

и длина цепи:

$$\nu = k_4/(2k_1k_7)^{1/2}$$

Таким образом, в зависимости от того, какая реакция обрыва цепей преобладает, суммарная реакция идет по различным порядкам и с различной скоростью. Соотношение скоростей реакций обрыва цепей определяется соотношением констант скоростей и концентраций радикалов.

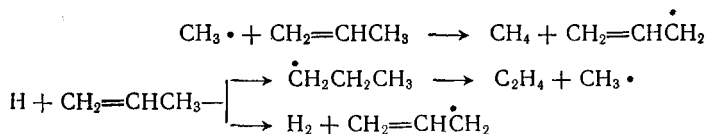
При цепных реакциях изменение температуры и давления может существенно изменить кинетику реакции — ее порядок и энергию активации — в результате изменения стадии обрыва цепей.

### 2.6.3. Влияние продуктов реакции на ее кинетику

Продукты реакции могут участвовать в стадиях как продолжения, так и иницирования и обрыва цепей. В результате кинетика термического разложения исходного углеводорода может сильно изменяться с увеличением глубины реакции.

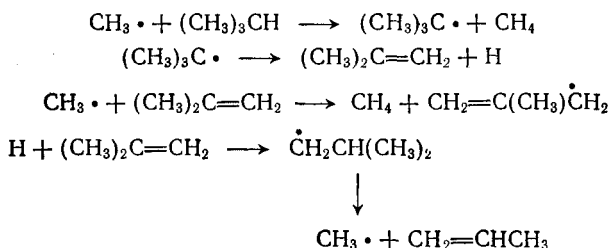
В зависимости от конкретного механизма реакции продукты ее могут ускорять стадии иницирования и обрыва цепей и вызывать новые реакции продолжения цепи. Поэтому с ростом глубины реакции могут и самоускоряться, и самотормозиться. Так, термическое разложение пропана, бутана и пентана самотормозится в результате образования пропена, так как реакции с пропеном ведущих

цепь активных радикалов приводят к замене их на менее активные:



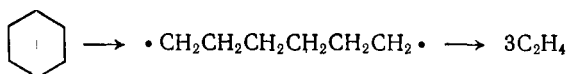
Скорость реакции аллильных радикалов с исходным углеводородом значительно меньше, чем H и CH<sub>3</sub>·, а метильных радикалов — меньше, чем атомов водорода, что и приводит к самоторможению реакции.

Аналогично самотормозится распад изобутана в результате образования 2-метилпропена:

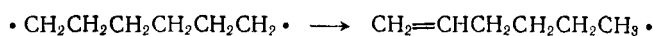


Изобутенильный радикал ·CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)C=CH<sub>2</sub> значительно менее активен, чем метильный (и тем более атом водорода), повышение концентрации 2-метилпропена увеличивает долю метильных радикалов (и атом водорода), замещаемых изобутенильными радикалами, и долю атомов водорода, замещаемых метильными радикалами, в результате скорость распада изобутана снижается.

Термический распад циклопентана, циклогексана, декалина и некоторых других углеводородов, наоборот, самоускоряется. Это связано с образованием продуктов реакции, распад которых на радикалы ускоряет стадию инициирования цепей. Например, для случая циклогексана инициирование цепей затруднено, так как связь C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>—H весьма прочна, а распад по связи C—C не приводит к образованию радикалов:



Однако некоторая часть бирадикалов ·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>· изомеризуется в 1-гексен:

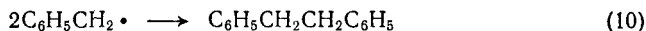
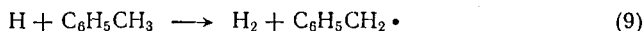
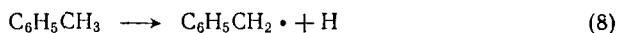


Накопление 1-гексена резко ускоряет образование радикалов (инициирование цепей) в результате распада его по ослабленной сопряжением с π-связью связи C—C:

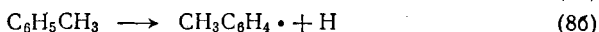


## 2.7. РАДИКАЛЬНЫЕ НЕЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Если скорость обрыва цепей больше скорости их продолжения, то цепь не развивается и реакция идет по радикальному нецепному механизму. Например, термический распад толуола при малой глубине реакции может быть описан следующей упрощенной схемой:



Связь  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—H}$  является слабой в молекуле толуола, и распад по реакции (8) идет со скоростью на несколько порядков большей, чем распад по реакциям

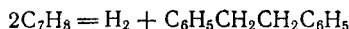


Образующийся при реакции (8) атом водорода с наибольшей скоростью вступает в реакцию (9). Бензильные радикалы малоактивны и вступают практически только в реакцию рекомбинации (10). В результате цепной процесс не развивается.

Скорость рассматриваемой радикальной реакции распада толуола

$$\frac{d[\text{C}_7\text{H}_8]}{d\tau} = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]}{d\tau} = \frac{d[\text{H}_2]}{d\tau} = 2k_1[\text{C}_7\text{H}_8]$$

а стехиометрическое уравнение:

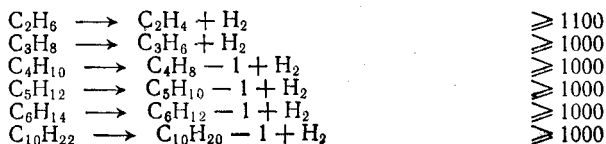


## 3. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

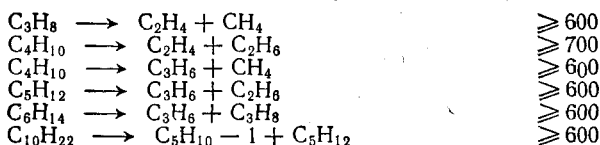
### 3.1. АЛКАНЫ

Алканы термодинамически неустойчивы относительно распада на углерод и водород при следующих температурах: метан  $\geq 900$  К, этан  $\geq 500$  К, пропан  $\geq 400$  К, бутан  $\geq 350$  К, пентан  $\geq 320$  К, гексан и алканы с большим числом углеродных атомов — при 300 К. Кроме распада на элементы термодинамически возможен ряд других реакций. Ниже приведены реакции и температуры (в К), при которых они термодинамически возможны ( $\Delta G^\circ$  отрицательно), для некоторых алканов:

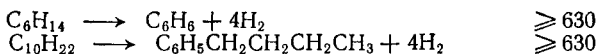
Дегидрирование



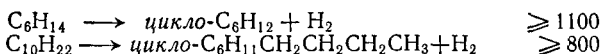
### Распад (крекинг)



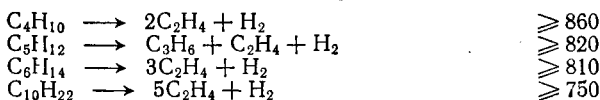
### Ароматизация



### Циклизация



### Дегидрокрекинг

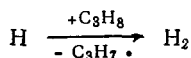
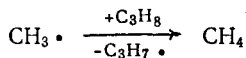
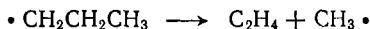


### Реакции дегидроконденсации типа



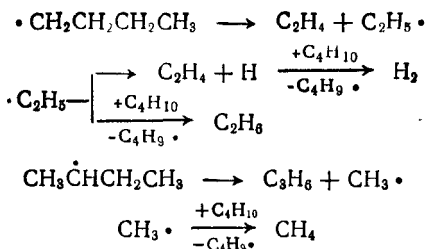
невозможны термодинамически при любых температурах. Термические реакции алканов приводят к низшим алкенам и алканам, другие термодинамически возможные реакции, исключая дегидрирование этана и пропана, не протекают. Термический распад алканов протекает по цепному механизму.

При отрыве радикалом атома водорода от молекулы алкана образуются алкильные радикалы, распад которых определяет состав продуктов реакции. Например, в случае пропана возможно образование первичного и вторичного пропильных радикалов, распад которых дает



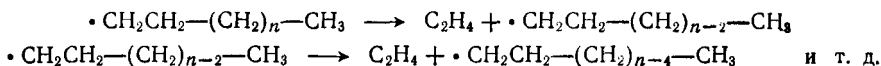
В результате продуктами термического разложения пропана являются этилен и метан, пропен и водород. Соответственно в случае бутана распад первичного и вторичного бутильных радикалов приводит к образованию этилена, этана, водорода, пропена и ме-

тана:



Экспериментальные данные о составе продуктов термического распада низших алканов хорошо объясняются цепным механизмом реакции.

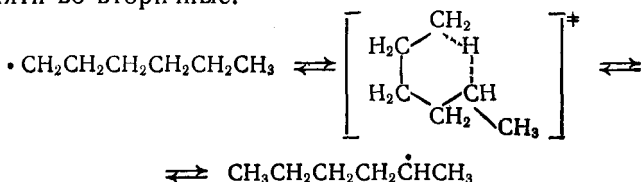
Для нормальных алканов с большой длиной углеродной цепи распад первичных алкильных радикалов по схеме



должен приводить к образованию большого количества этилена в продуктах реакции; распад же вторичных алкильных радикалов приводит к образованию первичных:



Расчетное содержание этилена в продуктах реакции, определяемое из такой ее схемы, значительно меньше экспериментального. Это затруднение устраняется учетом изомеризации первичных алкильных радикалов с числом атомов углерода в углеродной цепи больше пяти во вторичные:



В результате протекания обратимой реакции изомеризации с большей, чем распад, скоростью концентрации распадающихся первичных и вторичных алкильных радикалов соответствуют равновесным, что хорошо отвечает наблюдаемому экспериментально составу продуктов реакции.

Реакция  $\text{R} \cdot_{\text{перв}} \rightleftharpoons \text{R} \cdot_{\text{втор}}$  идет с выделением 21—33 кДж·моль<sup>-1</sup> теплоты. Следовательно:

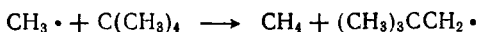
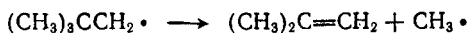
$$[\text{R} \cdot_{\text{втор}}]/[\text{R} \cdot_{\text{перв}}] \approx e^{21000 + 33000/RT}$$

и с увеличением температуры равновесная концентрация вторичных радикалов снижается, что ведет к росту выхода этилена.

Для изоалканов состав продуктов реакции также хорошо соответствует цепному механизму термического распада и может быть



предсказан из наиболее вероятной схемы механизма. Например, в случае неопентана единственно возможная схема цепного распада следующая:



Продуктами реакции, действительно, являются только изобутилен и метан, образующиеся в равных количествах.

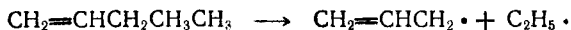
Из цепного механизма крекинга алканов следует, что образующиеся алкены должны иметь двойную связь в  $\alpha$ -положении, что в действительности и наблюдается. Для алканов  $\text{C}_3$ — $\text{C}_5$  константа скорости реакции снижается с увеличением глубины реакции в 2—10 раз и только при большой конверсии становится постоянной. Для нормальных алканов  $\text{C}_6$  и более константа скорости не изменяется с глубиной реакции и может быть выражена уравнением

$$k = (n - 2) \cdot 10^{14} e^{-27200/RT} \text{ с}^{-1}$$

где  $n$  — число атомов углерода в молекуле нормального алкана.

Установлено, что торможение крекинга низших алканов обусловлено реакцией ведущих цепной процесс радикалов с образующимся в ходе крекинга пропенном, приводящей к замене активных радикалов на малоактивный аллильный и атомов водорода — на значительно менее активный метильный радикал.

В случае гексана и нормальных алканов с большей длиной цепи распад приводит к образованию больших количеств 1-алкенов, содержащих слабую связь  $\text{C}-\text{C}$ , сопряженную с двойной. Слабейшая связь  $\text{C}-\text{C}$  в гексане в середине углеродной цепи имеет прочность 343 кДж·моль<sup>-1</sup>. В молекуле 1-пентена распад по реакции

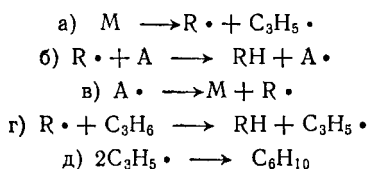


требует затраты 293 кДж·моль<sup>-1</sup> — на 50 кДж·моль<sup>-1</sup> меньше. В результате скорость инициирования цепей при распаде алкенов  $\text{C}_{4+}$  больше, чем при распаде исходного алкана примерно в  $(k'_0/k_0) e^{500 \cdot \theta/RT} [M]/[A]$  раз; здесь  $[M]$  — концентрация алкенов, имеющих связь  $\text{C}-\text{C}$ , сопряженную с двойной;  $[A]$  — концентрация исходного алкана;  $k'_0/k_0$  — соотношение предэкспоненциальных множителей, равное  $\approx 0,1$ .

При 800 К скорость инициирования цепей в результате распада алкенов больше, чем при распаде исходного алкана, в случае  $[M]/[A] \geq 5 \cdot 10^{-3}$ , при 1000 К — в случае  $[M]/[A] \geq 2,5 \cdot 10^{-2}$ .

Следовательно, уже при очень малой глубине реакции цепи инициируются при распаде продуктов реакции — 1-бутена и алкенов с большим числом атомов углерода в молекуле. Обрыв цепей происходит при реакциях активных радикалов с пропенном. Схема

механизма реакции может быть записана следующим образом:



где  $M$  — алкены  $C_{4+}$ ;  $A$  — исходный алкан.

Из равенства скоростей реакций инициирования и обрыва цепей

$$k_1[M] = k_4[R \cdot][C_3H_6]$$

находим

$$[R \cdot] = \frac{k_1}{k_4} \frac{[M]}{[C_3H_6]}$$

где  $[M][C_3H_6]$  — для данного алкана величина постоянная, равная  $\alpha$ .

Скорость крекинга алкана составляет:

$$-d[A]/d\tau = k_2[R \cdot][A] = k_2(k_1/k_4)\alpha[A]$$

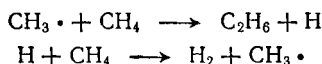
При подстановке численных значений  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_4$  получаемое выражение константы скорости хорошо соответствует найденному экспериментально, если учесть, что скорость взаимодействия радикала с молекулой алкана пропорциональна числу вторичных атомов углеводородов в молекуле (так как связь  $C_{перв}$ —H существенно прочнее связи  $C_{втор}$ —H).

Таким образом, алкены, образующиеся при термическом разложении алканов, оказывают определяющее влияние на кинетику реакции. При этом для низших ( $C_3$ — $C_5$ ) алканов обрыв цепей при взаимодействии радикалов с пропенем приводит к самоторможению реакции. Для алканов  $C_{6+}$  (начиная с очень небольшой глубины распада исходного нормального алкана) кинетика реакции не изменяется с ее глубиной; начальный нестационарный период обычно экспериментально незаметен.

Существенно отличается от других алканов характер термического распада метана. Он весьма термостабилен и подвергается пиролизу только при высоких температурах, при этом продукты его разложения распадаются с большей скоростью, чем сам метан. Первичная реакция описывается стехиометрическим уравнением:



Реакция является цепной, и цепь развивается по схеме:



Так как связь  $C$ — $C$  в образующемся этане на  $67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  слабее связи  $CH_3$ — $H$ , распад метана идет с самоускорением в результате увеличения скорости инициирования цепей при накоплении этана.

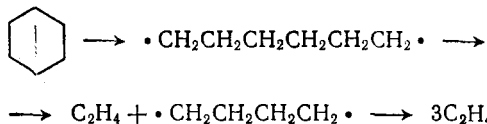
### 3.2. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Ниже приведены температуры (в К), при которых в стандартных условиях реакции циклоалканов (циклопентана, циклогексана и этилциклопентана) протекают с убылью энергии Гибса:

цикло- $C_5H_{10}$	$\rightarrow 5C + 5H_2$	$\gg 180$
цикло- $C_5H_{10}$	$\rightarrow C_5H_{10} - 1$	$\gg 1000$
цикло- $C_5H_{10}$	$\rightarrow$ цикло- $C_5H_8 + H_2$	$\gg 900$
цикло- $C_5H_{10}$	$\rightarrow 1,4$ -цикло- $C_5H_6 + 2H_2$	$\gg 410$
цикло- $C_5H_{10}$	$\rightarrow C_2H_4 + C_3H_6$	$\gg 800$
цикло- $C_6H_{12}$	$\rightarrow 6C + 6H_2$	$\gg 230$
цикло- $C_6H_{12}$	$\rightarrow$ цикло- $C_6H_{10} + H_2$	$\gg 800$
цикло- $C_6H_{12}$	$\rightarrow C_6H_{12} - 1$	$\gg 900$
цикло- $C_6H_{12}$	$\rightarrow 2C_3H_6$	$\gg 700$
цикло- $C_6H_{12}$	$\rightarrow C_2H_4 + C_4H_8 - 1$	$\gg 800$
цикло- $C_6H_{12}$	$\rightarrow C_6H_6 + 3H_2$	$\gg 660$
цикло- $C_6H_{12}$	$\rightarrow C_4H_6 - 1,3 + C_2H_6$	$\gg 700$
цикло- $C_6H_{11}C_2H_5$	$\rightarrow 8C + 8H_2$	$\gg 230$
цикло- $C_6H_{11}C_2H_5$	$\rightarrow$ цикло- $C_6H_{12} + C_2H_4$	$\gg 800$
цикло- $C_6H_{11}C_2H_5$	$\rightarrow C_8H_{16} - 1$	$\gg 1100$
цикло- $C_6H_{11}C_2H_5$	$\rightarrow 2C_4H_8 - 1$	$\gg 800$
цикло- $C_6H_{11}C_2H_5$	$\rightarrow 2C_3H_6 + C_2H_4$	$\gg 750$
цикло- $C_6H_{11}C_2H_5$	$\rightarrow 4C_2H_4$	$\gg 800$
цикло- $C_6H_{11}C_2H_5$	$\rightarrow C_6H_5C_2H_5 + 3H_2$	$\gg 550$
цикло- $C_6H_{11}C_2H_5$	$\rightarrow C_6H_5C_2H_3 + 4H_2$	$\gg 640$

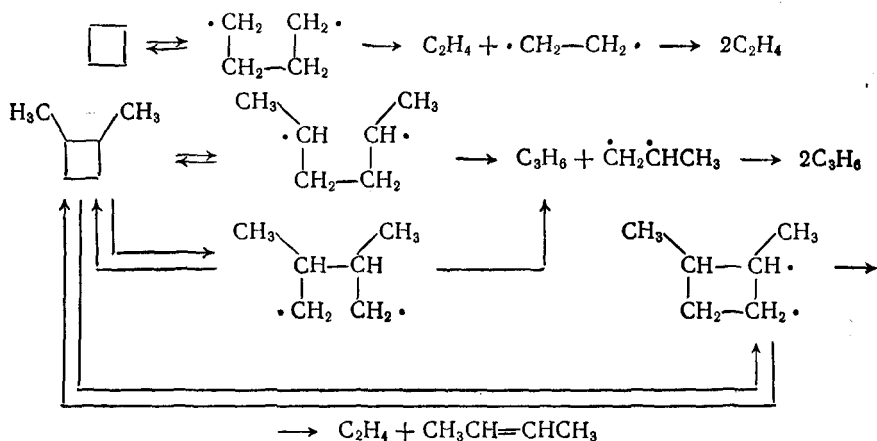
Термодинамически наиболее выгодны распад циклоалканов до элементов и дегидрирование циклопентанов до циклопентадиенов, циклогексанов — до соответствующих аренов. Фактически при термическом разложении циклоалканов образуются главным образом низшие алкены (этилен и пропен), метан, этан, бутен, водород и диены. Термодинамически возможные реакции ароматизации и изомеризации в алкены с тем же числом углеродных атомов не протекают.

Образование радикалов при распаде незамещенных циклоалканов возможно при распаде связи С—Н, значительно более прочной, чем связь С—С. Распад же связи С—С в кольце приводит к образованию бирадикалов, которые при распаде стабилизируются в стабильные молекулы:

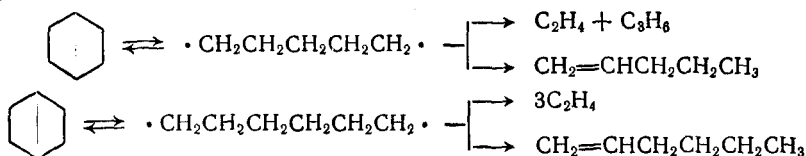


Цепная реакция ввиду малой скорости иницирования цепей (при образовании монадикалов) оказывается в этом случае медленнее распада через бирадикал по радикальному нецепному механизму. Через бирадикалы, по-видимому, распадаются цикло-

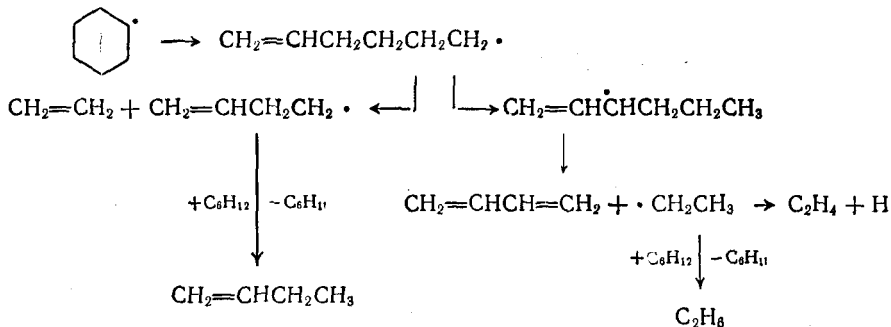
бутан и его метилпроизводные:



Циклопентан и циклогексан первично также распадаются через бирадикал:

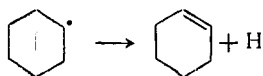


Однако накопление продуктов реакции — алкенов, содержащих сопряженную с двойной связью С—С, резко облегчает инициирование цепей. В результате уже при небольшой глубине крекинга цепной процесс, при котором цепи инициируются в результате распада первичных продуктов термических превращений циклоалканов, становится быстрее реакции, протекающей через бирадикал, и в начальных стадиях реакции самоускоряется. Цепной распад циклогексана происходит следующим образом:

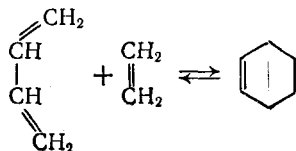


Дегидрирование по цепному механизму не происходит, так как распад циклогексильного радикала с разрывом связи С—С протекает со скоростью, на несколько порядков большей, чем скорость

распада с отщеплением атома водорода по реакции:



Хотя циклогексен в продуктах термического распада циклогексана и обнаружен, он образуется не из циклогексана, а в результате вторичной реакции бутадиена и этилена:



### 3.3. АЛКЕНЫ

Алкены образуются при термическом разложении алканов и циклоалканов; термические превращения алкенов определяют состав конечных продуктов реакции. Как мы уже видели, кинетика термического распада алканов и циклоалканов также в большинстве случаев определяется реакциями алкенов, образующихся в ходе реакции. Поэтому закономерности термических превращений алкенов представляют особый интерес.

Ниже приведены температуры (в К), при которых реакции некоторых алкенов в стандартных условиях протекают с уменьшением энергии Гиббса:

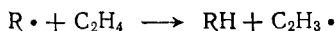
$2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 - 1$	< 800
$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} - 1$	< 750
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	> 1400
$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 - 1,3 + \text{C}_2\text{H}_6$	< 880
$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8 - 1,3 + \text{CH}_4$	< 1050
$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	При всех температурах
$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_{10} + \text{H}_2$	< 750
$4\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 - 1,3 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	< 1050
$4\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 - 1,3 + \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CH}_4$	< 1400
$2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} - 1$	< 800
$2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{цикло-C}_6\text{H}_{12}$	< 700
$2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	< 400
$3\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 2\text{C}_4\text{H}_6 - 1,3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	> 1000
$\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}_2$	> 1450
$2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	> 1100
$3\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 - 1,3 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	> 800
$2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4$	> 950
$\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	> 1080
$\text{C}_6\text{H}_{12} - 1 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 - 1,3 + \text{C}_2\text{H}_6$	> 600
$\text{C}_6\text{H}_{12} - 1 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 - 1,3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	> 820
$\text{C}_6\text{H}_{12} - 1 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 - 1 + \text{C}_2\text{H}_4$	> 700
$\text{C}_6\text{H}_{12} - 1 \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4$	> 750
$\text{C}_6\text{H}_{12} - 1 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	> 450

При температурах термических процессов термодинамически возможен распад алкенов с образованием низших алкенов, диенов и алканов, образованием аренов, а при высоких температурах —

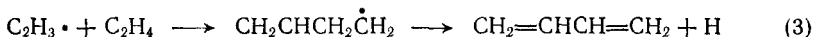
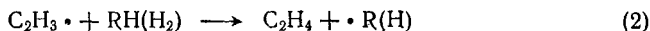
ацетилен. Практически термический распад алкенов дает именно эти продукты, но арены образуются только при вторичных реакциях продуктов превращения алкенов.

### 3.3.1. Этилен

При реакции



образуется винильный радикал, который может далее превращаться по следующим направлениям:



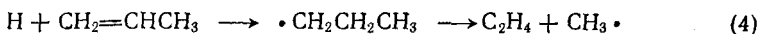
Константы скорости имеют значения порядка  $k_1 \approx 10^{13} e^{-179000/RT} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 \approx 10^{11} e^{-42000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при реакции с углеводородами и  $k_2 \approx 10^{12,7} e^{-28000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при реакции с водородом,  $k_3 \approx 10^{11,7} e^{-30000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . При температурах ниже 1100 К и атмосферном давлении (и выше) роль реакции распада винильного радикала невелика, так как

$$\frac{\omega_1}{\omega_3} \approx \frac{10^{13} e^{-179000/RT}}{10^{11,7} e^{-30000/RT} \cdot 10^{-5}} = 10^{6,3-17900/2,3 \cdot 1100} = 0,17$$

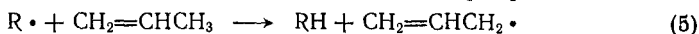
и ею в первом приближении можно пренебречь. Так как при реакции (2) этилен регенерируется, единственной реакцией этилена при этих условиях является реакция (3). С ростом температуры и снижением давления возрастает выход ацетилен. С другой стороны, увеличение концентрации других углеводородов (RH) и водорода в смеси ингибирует разложение этилена в результате роста отношения  $\omega_2/\omega_3$ .

### 3.3.2. Пропен

При реакции



происходит распад пропена на этилен и метан, при реакции

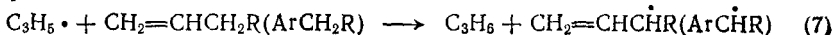


образуется аллильный радикал. Распад аллильного радикала



эндотермичен на 272 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Если в смеси имеются алкены типа  $CH_2=CHCH_2R$  и (или) алканоарены  $ArCH_2R$ , в результате приблизительно термонейтральной реакции



регенерируется пропен.

Соотношение скоростей реакций (6) и (7) имеет значение  $\approx \frac{10^{14} e^{-280\,000/RT}}{10^{11} e^{-43000/RT} [M]}$ , при атмосферном давлении  $\approx 10^8 e^{-12000/T}$  и при температурах, имеющих практический интерес, пропен разлагается только на этилен и метан. В отсутствие алкенов типа  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{R}$  и аренов  $\text{ArCH}_2\text{R}$  (при термическом разложении чистого пропена) аллильные радикалы рекомбинируют, образуя продукты конденсации; выход этилена в этом случае составляет около 50 моль на 100 моль разложившегося пропена.

### 3.3.3. Алкены с четырьмя и более атомами углерода в молекуле

Термический распад 1-бутена и 1-алкенов с более длинной неразветвленной углеродной цепью приводит к образованию метана, этана, бутадиена и алкенов с меньшим числом атомов углерода в

**ТАБЛИЦА 3.1. Условия термического разложения и состав его продуктов для нормальных 1-алкенов  $\text{C}_4\text{—C}_7$**

Общее давление (алкен + инертный газ) равно атмосферному (0,1 МПа).

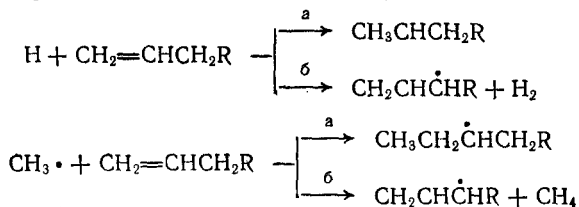
Температура, °С	Молярное содержание алкена, %	Степень превращения, %	Массовый выход продуктов, % (на превращенный алкен)							
			$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$	1- $\text{C}_4\text{H}_8$	2- $\text{C}_4\text{H}_8$	1,3- $\text{C}_4\text{H}_6$	1- $\text{C}_5\text{H}_{10}$
Б у т е н										
640—680	25	5—15	13	3	10	35	—	10	29	—
П е н т е н										
550	10,5	7—22	6	7	19	29	17	—	22	—
650	10,5	13—27	5	5	27	30	13	—	20	—
Г е к с е н										
550	15	6—15	5	4	20	34	12	—	16	9
650	15	10—23	5	3	24	32	12	—	15	9
Г е п т е н										
550	6	5—24	4	5	23	27	24	—	10	7
650	6	7—24	4	3	35	23	19	—	8	8

молекуле. В табл. 3.1 приведены данные о составе продуктов термического разложения 1-алкенов  $\text{C}_4\text{—C}_7$ .

При повышении температуры, как видно из данных таблицы, увеличивается выход этилена. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле 1-алкенов выход этилена возрастает, а бутадиена — значительно снижается. Константы скорости распада составляют  $10^{13,47} e^{-30850/T} \text{ с}^{-1}$  для 1-бутена,  $10^{14,02} e^{-29900/T} \text{ с}^{-1}$  для 1-пентена,  $10^{13,95} e^{-29300/T} \text{ с}^{-1}$  для 1-гексена и  $10^{13,55} e^{-28350/T} \text{ с}^{-1}$  для 1-гептена. Скорость термического распада этих алкенов при 1000 К примерно на порядок выше, чем соответствующих алканов, тогда

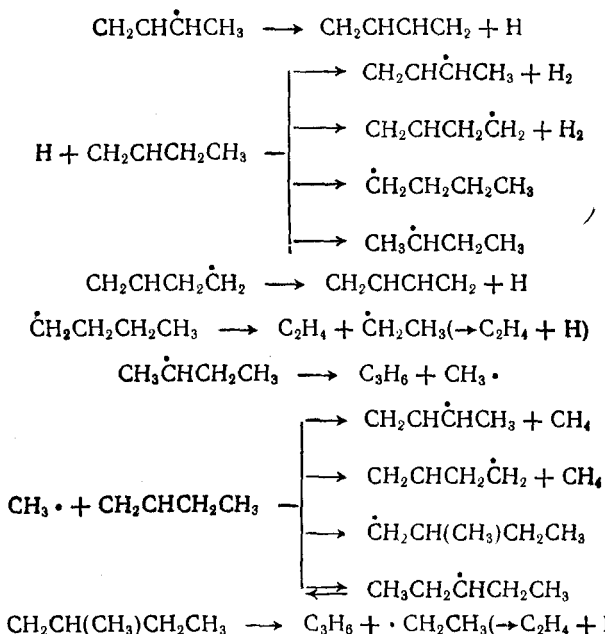
как этилен и пропен при 1000 К и 0,1 МПа разлагаются со скоростью, примерно на порядок меньшей, чем этан и пропан соответственно. При термическом разложении алкенов  $1-C_nH_{2n}$  со значительной длиной углеродной цепи наблюдаются повышенные выходы пропена и алкена  $C_{n-3}H_{2(n-3)}$ .

Реакции отрыва атома водорода и присоединения по  $\pi$ -связи



идут с близкими значениями констант скорости  $k_a$  и  $k_b$  и практически одинаковыми энергиями активации (табл. 3.2).

Распад алкильных радикалов, образующихся при реакции присоединения, дает, очевидно, те же продукты, что и при термическом разложении соответствующих алканов. В результате термический распад, например, 1-бутена описывается следующей схемой:



Состав продуктов распада алкенильных радикалов с большим числом углеродных атомов определяется соотношением скоростей распада и изомеризации алкенильных радикалов. Рассмотрим в качестве примера случай 1-додецена. Обозначим  $CH_2CH(CH_2)_9\dot{C}H_2 - R$ ,  $CH_2CH(CH_2)_8\dot{C}HCH_3 - R^1$ ,  $CH_2CH(CH_2)_7CHCH_2CH_3 - R^2$  и



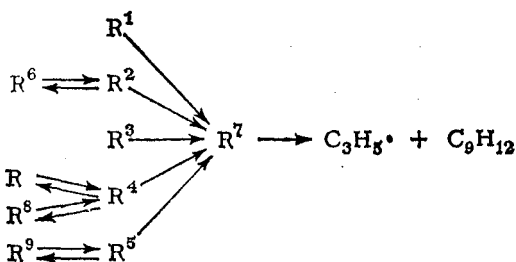
ТАБЛИЦА 3.2. Кинетика реакций атомарного водорода и радикалов с алкенами

Реакция	$k$		$k_a/k_6$
	$k_a$ (присоединение)	$k_6$ (замещение)	
$H + C_3H_6$	$10^{12,54} e^{-1560/T}$	$10^{12,24} e^{-1260/T}$	1,4
$CH_3 \cdot + C_4H_8$	$10^{11,3} e^{-3630/T}$	$10^{10,95} e^{-3680/T}$	2,2
$CH_3 \cdot + 2-C_4H_8$ (цис)	$10^{10,95} e^{-3775/T}$	$10^{11,03} e^{-3875/T}$	1,0
$C_2H_5 \cdot + 1-C_7H_{14}$	$10^{11,09} e^{-3520/T}$	$10^{11,49} e^{-4180/T}$	2,1

т. д. Оценим для каждого радикала энергии активации изомеризации с учетом энергии напряжения циклов в активированном комплексе и распада по наименее эндотермичному пути. При расчетах принято, что энергия активации обратных распаду реакций присоединения по  $\pi$ -связи равна 29 кДж·моль<sup>-1</sup> для алкильных радикалов при присоединении к алканам, 21 кДж·моль<sup>-1</sup> — к бутадиену, энергия активации присоединения к  $\pi$ -связи аллильного радикала принята 38 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Учитывая, что предэкспоненциальный множитель константы скорости распада радикала примерно на два порядка больше, чем реакции его изомеризации, будем считать, что изомеризация быстрее распада при  $E_{расп} - E_{изом} \geq 50$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Для всех радикалов, кроме  $R^7$ , существуют направления изомеризации более быстрые, чем распад (табл. 3.3).

Следовательно, распад всех радикалов должен проходить преимущественно с промежуточной изомеризацией в  $R^7$  по схеме



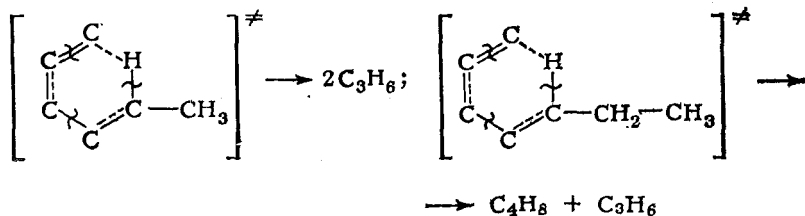
Итак, образование любого додецильного радикала при реакции замещения приводит к распаду додецена, главным образом, на нонен и пропен (пропен образуется в результате реакции  $C_3H_5 \cdot + C_{12}H_{24} \rightarrow C_3H_6 + \cdot R^9$ ). Это объясняет получение с высоким выходом пропена и алкена с числом углеродных атомов, меньшим на три числа углеродных атомов в молекуле исходного алкена при термическом распаде 1-алкенов с большой длиной углеродной цепи, когда возможна изомеризация алкенильных радикалов.

В некоторых работах принимается, что наряду с цепной реакцией протекает молекулярный распад алкенов через шестичленный

ТАБЛИЦА 3.3. Значения энергии активации изомеризации и распада додецильных радикалов (в кДж·моль<sup>-1</sup>)

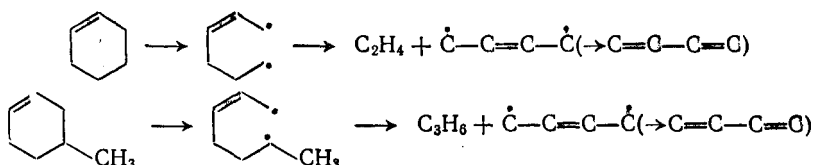
Радикал	Продукт изомеризации										Продукты распада	E <sub>расп</sub>
	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>		
R	—	189	174	86	53	69	82	95			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> •	121
R <sup>1</sup>	210	—	193	180	92	59	75	88	100		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> •	134
R <sup>2</sup>	210	205	—	197	184	96	63	80	92	96	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> •	147
R <sup>3</sup>	121	193	197	—	197	184	96	63	80	84	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> + C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> •	147
R <sup>4</sup>	88	105	184	197	—	197	184	96	63	71	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> •	147
R <sup>5</sup>	105	71	96	184	197	—	197	184	96	54	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> + C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> •	147
R <sup>6</sup>	117	88	63	96	184	197	—	197	184	88	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> •	147
R <sup>7</sup>	130	100	80	63	96	184	197	—	197	176	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> •	96
R <sup>8</sup>		113	92	80	63	96	184	197	—	189	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> •	147
R <sup>9</sup>			122	119	96	80	113	202	214	—	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> •	147

активированный комплекс по типу:



Однако достаточно убедительных данных о существенном вкладе молекулярных реакций в распад алкенов в настоящее время нет.

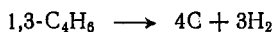
Циклоалкены распадаются по нецепному механизму через би-радикал:



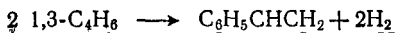
Константа скорости реакции равна константе скорости разрыва связи С—С, сопряженной с двойной.

#### 8.4. ДИЕНЫ, ТРИЕНЫ И АЛКИНЫ

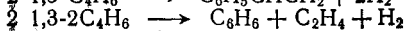
Ниже приведены данные о температурах, при которых реакции бутадиена и ацетилен протекают с уменьшением энергии Гиббса:



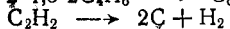
При всех практически применяемых температурах



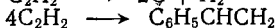
То же



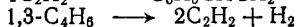
>



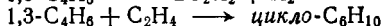
>



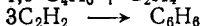
>



> 1300



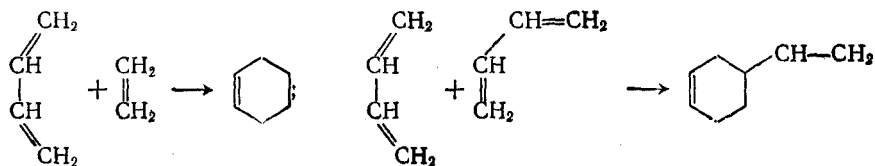
< 890



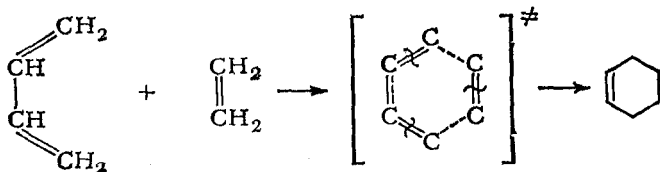
< 1900

1,3-Бутадиен при относительно невысоких температурах может конденсироваться и ароматизироваться, а при высоких — распадаться с образованием ацетилен. Ацетилен при практически применяемых температурах может конденсироваться в арены. Действительно, при 450—1100°С термическое разложение бутадиена приводит к образованию сложной смеси продуктов конденсации, включающей винилциклогексен, бензол и его производные, а также водород, метан и этан. Ацетилен в этих же условиях дает сложную смесь аренов (бензола, стирола, нафталина, антрацена, фенантрена, пирена, хризена и др.). При более высоких температурах преобладает распад с образованием из бутадиена ацетилен, а из ацетилен — винилацетилен, диацетилен, углерода и водорода.

## Реакция диенового синтеза

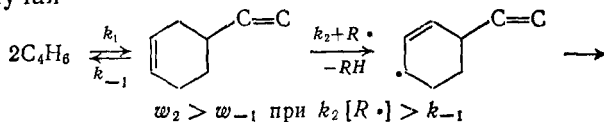


идет с низкими значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя. Реакция идет по молекулярному механизму через шестичленный активированный комплекс:

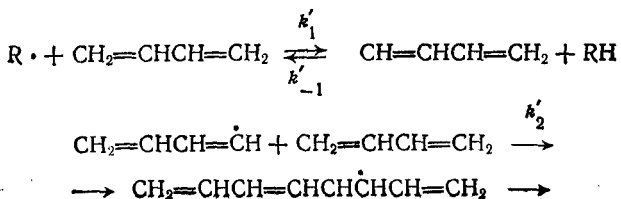


Равновесие реакций диенового синтеза при высоких температурах сильно смещено влево. Так, образование циклогексена из бутадиена и этилена при 1100 К идет с увеличением энергии Гиббса на  $398 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , и константа равновесия равна всего  $e^{-398000/R \cdot 1100} = 0,013$ . Поэтому при невысоких давлениях возможный выход продуктов реакции диенового синтеза низок. Однако, если дальнейшее превращение образующихся циклоалкенов идет с большей скоростью, чем обратная реакция, этот путь превращения диенов имеет значение.

Для случая



Значение  $k_{-1} = 10^{15,2} e^{-260\,000/RT} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 \approx 10^{11,7} e^{-33000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (при  $R \cdot = \text{CH}_3 \cdot, \text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ ; при 1100 К  $\omega_2' \omega_{-1} = 10^{7,2} [R \cdot]$  и  $\omega_2 > \omega_{-1}$  при  $[R \cdot] > 10^{-7,2} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$ ). В этом случае распад бутадиена идет со скоростью  $\omega = k_1 [\text{C}_4\text{H}_6]^2 = 10^{10,2} e^{-103\,000/RT} [\text{C}_4\text{H}_6]^2$ . В присутствии других углеводородов с этим направлением конкурирует цепной процесс следующего типа:



Скорость расходования бутадиена в этом случае

$$\omega' = \frac{k'_1 [R \cdot] [C_4H_6]}{k'_- [RH] + k'_2 [C_4H_6]} k'_2 [C_4H_6]$$

при  $k'_- [RH] \gg k'_2 [C_4H_6]$   $\omega' = \frac{k'_1 k'_2 [C_4H_6]^2 [R \cdot]}{k'_- [RH]}$ .

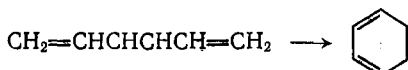
Порядок значений констант скорости

$$k'_1 \approx 10^{11,5} e^{-42000/RT}; \quad k'_- \approx 10^{11,5} e^{-21000/RT}; \quad k'_2 \approx 10^{11,5} e^{-30000/RT}$$

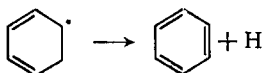
$$\omega' \approx 10^{11,5} e^{-51000/RT} [C_4H_6]^2 [R \cdot] / [RH]$$

Скорость радикально-цепной реакции  $\omega'$  больше скорости молекулярной реакции  $\omega$  при  $[R \cdot] / [RH] > 10^{-1,3} e^{-51000/RT}$ , при 1100 K  $[R \cdot] / [RH] > 10^{-3,8}$ . В случае высоких температур это условие, как правило, соблюдается и реакция диенового синтеза, следовательно, не имеет значения. Роль реакции диенового синтеза может быть значительной при невысоких температурах и высоких давлениях.

Триены очень легко вступают в молекулярную реакцию циклизации:

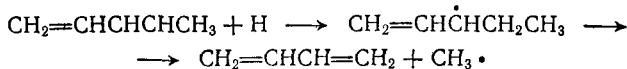


Далее при реакциях

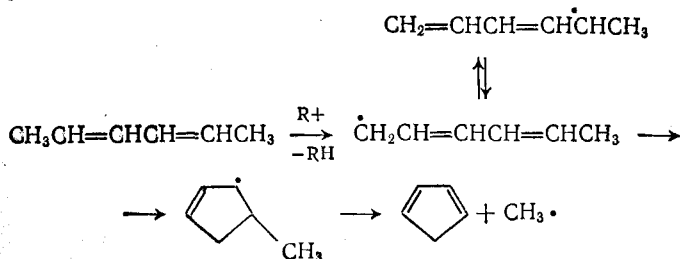


образуются арены.

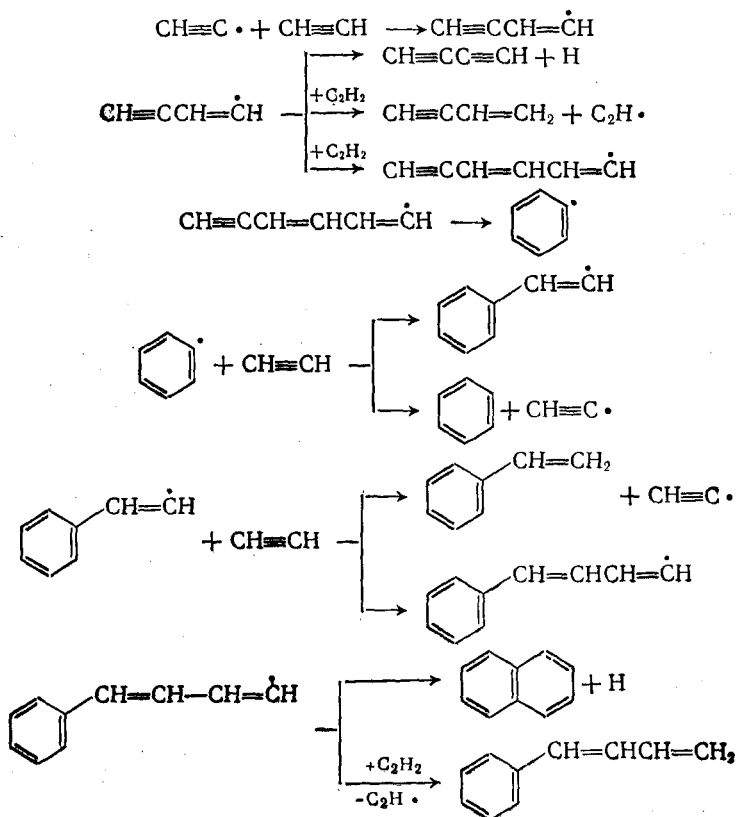
Для диеновых структур, содержащих алкильные заместители, протекают также реакции распада, аналогичные реакциям алкенов, по типу



Кроме того, видимо, могут протекать реакции циклизации следующего типа:



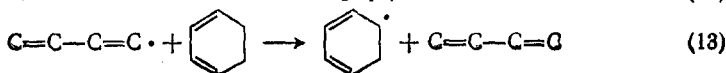
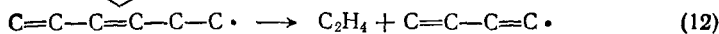
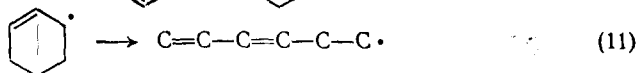
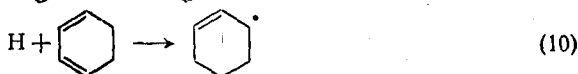
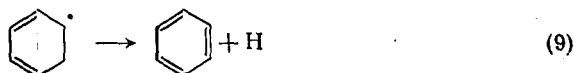
Цепной распад ацетилена происходит по следующей схеме:



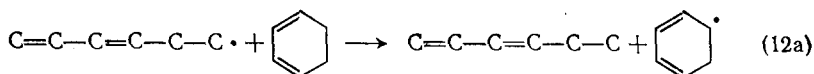
и т. д.

На каждой стадии конкурируют реакции распада (в схеме показаны не во всех случаях), замещения и присоединения. Наименьшую энергию активации имеют реакции присоединения, и с понижением температуры их роль возрастает, что приводит к повышению выхода высокомолекулярных конденсированных аренов.

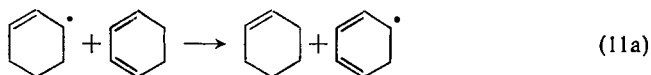
1,3-Циклогексадиен распадается по следующему цепному механизму:



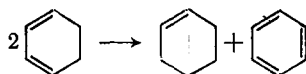
или



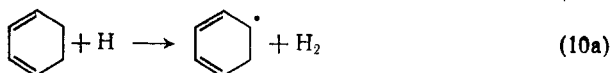
При невысоких температурах и повышенных давлениях циклогексенильный радикал с большей скоростью, чем в реакцию (11), вступает в реакцию



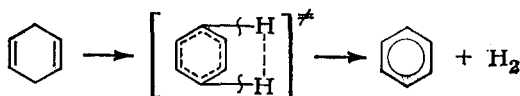
и в этом случае результатом реакции является диспропорционирование циклогексадиена:



Дегидрирование 1,3-циклогексадиена не происходит, так как реакция (10) быстрее реакции

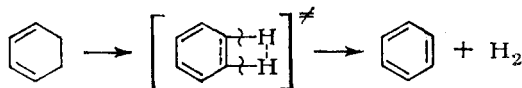


а молекулярная реакция



затруднена необходимостью образования в активированном комплексе четырехчленного цикла.

Интересно, что в случае 1,4-циклогексадиена дегидрирование по молекулярному механизму при образовании в активированном комплексе шестичленного цикла



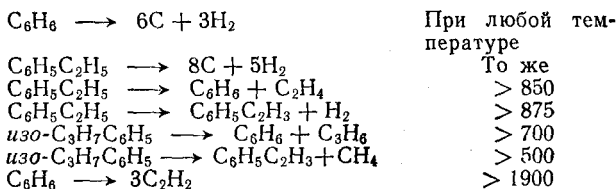
проходит легко.

Таким образом, при термическом разложении алкинов и диенов протекают во многих случаях параллельно и молекулярные, и цепные реакции. При низких температурах в случае диенов или смесей диенов с алкинами и алкенами преобладает реакция диенового синтеза, так как она проходит с очень малой для химических реакций энергией активации — 92—105 кДж·моль<sup>-1</sup>. При температурах ниже 400 °С и давлении порядка атмосферного и выше диены, а также алкены и алкины в смесях с диенами в результате реакции диенового синтеза подвергаются термическим превращениям со скоростями, на несколько порядков большими, чем другие углеводороды. При температурах порядка 700 °С и выше и атмосферном

давлении реакция диенового синтеза значения не имеет, так как равновесие ее смещено в обратную сторону и в этих условиях алкадиены и алкины относительно термостабильны.

### 3.5. АРЕНЫ

Арены могут, с точки зрения термодинамики, деалкилироваться и подвергаться распаду алкильных цепей, незамещенные арены — распаду до элементов, раскрытие аренового кольца возможно только при очень высоких температурах. Ниже даны температуры, при которых в стандартных условиях приведенные реакции протекают с уменьшением энергии Гиббса:



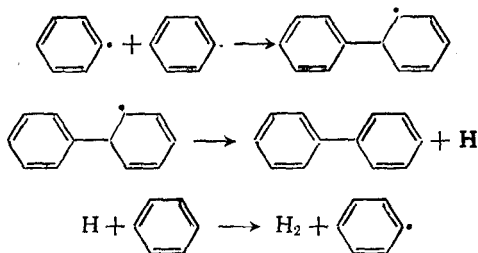
#### Реакции дегидроконденсации типа



протекают с очень небольшим (близким к нулю) тепловым эффектом и очень малым изменением энтропии, поэтому изменение энергии Гиббса в этих реакциях мало и почти не зависит от температуры.

Исключая случай электрокрекинга, когда температура очень высока, незамещенные арены подвергаются практически только дегидроконденсации, а алкано-арены — главным образом деалкилированию и крекингу алкановых цепей. При обычных для термических процессов температурах ареновые кольца «неуничтожимы».

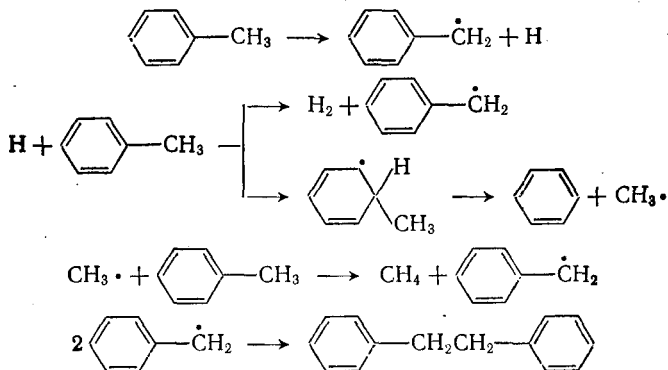
Бензол конденсируется по цепному механизму по схеме:



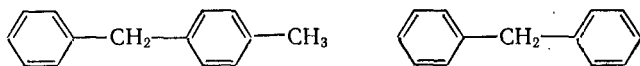
Вследствие прочности связей бензол весьма термостабилен.



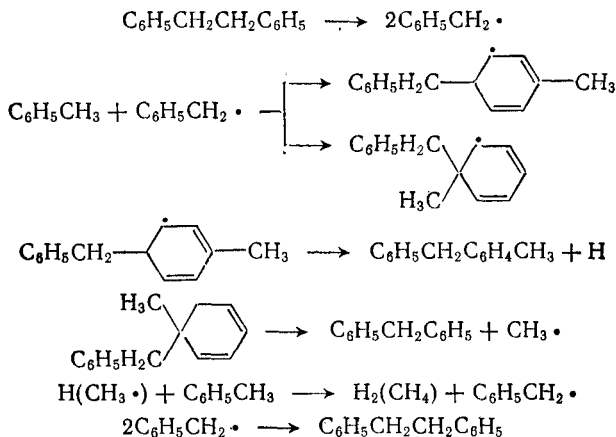
Толуол при малой степени разложения подвергается крекингу по следующей схеме:



Так как бензильный радикал малоактивен, он вступает главным образом в реакцию рекомбинации, и цепи не развиваются. Скорость термического распада толуола в этом случае равна скорости разрыва связи  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$ . По мере углубления крекинга толуола скорость реакции возрастает. При этом с выходом, большим выхода бибензила, образуются метилдифенилметаны и дифенилметан



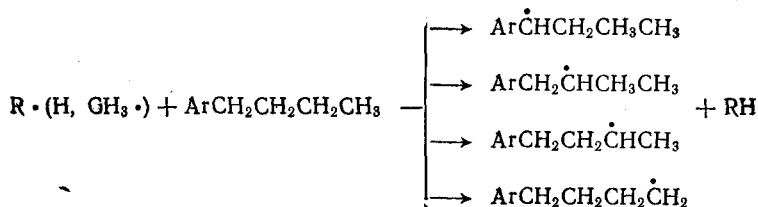
Параллельно с радикальной протекает цепная реакция, имеющая порядок 1,5 и энергию активации всего  $\approx 126 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . По-видимому, цепная реакция ведется бензильными радикалами по схеме:



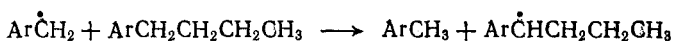
Накопление бибензила резко повышает стационарную концентрацию бензильных радикалов, так как связь  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  имеет энергию разрыва всего  $244 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . В начальных ста-

дних распада толуола, когда концентрация бибензила мала, данный процесс несуществен ввиду малой скорости продолжения цепи малоактивными бензильными радикалами. С ростом концентрации бензильных радикалов скорость продолжения цепи становится больше скорости распада толуола на радикалы, и процесс идет по цепному механизму.

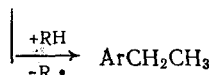
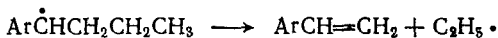
Алкано-арены с более длинной алкильной цепью подвергаются в основном распаду цепи. При реакциях с активными радикалами при отрыве водородного атома из алкановой цепи:



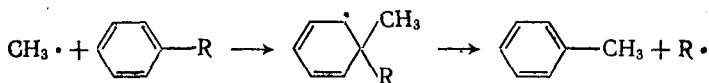
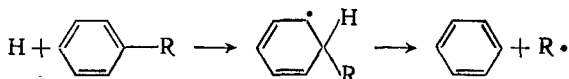
Реакция с малоактивными радикалами дает в основном радикалы бензильного типа:



Распад радикалов дает соответствующие алкано-арены:

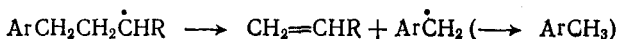


Параллельно проходят также реакции присоединения H и CH<sub>3</sub> к ароматическому кольцу с последующим распадом, по типу



приводящие к образованию бензола и толуола (или нафталина и метилнафталина).

При длинных алкильных цепях возникает возможность изомеризации радикалов, что, как и в случае алкенов, увеличивает выход продуктов распада по сопряженной связи C—C, проходящего с наибольшей скоростью:



В результате рассмотренных особенностей термическое разложение моноалкилбензолов дает в основном бензол, толуол и стирол.

Термическая устойчивость аренов сильно зависит от их строения. Незамещенные и метилзамещенные бензол и нафталин имеют слабые связи прочностью соответственно 456 и 356 кДж·моль<sup>-1</sup> и значительно более термоустойчивы, чем алканы. Арены, имеющие слабую связь С—С, сопряженную с ареновым кольцом, разлагаются быстрее алканов. Линейно конденсированные арены с тремя и более циклами (антрацен, тетрацен и т. д.) легко вступают в реакцию диенового синтеза подобно бутadiену и легко конденсируются при низких температурах.

### 3.6. СЛОЖНЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СМЕСИ

Скорости термического разложения различных индивидуальных углеводородов могут очень сильно варьировать. При разложении смесей скорости реакции различных углеводородов смеси сближаются.

Молекулярные реакции протекают независимо друг от друга. Цепные же реакции, протекающие в данной системе, всегда взаимосвязаны и, как правило, имеют общие стадии иницирования и обрыва цепей. Если термическому разложению подвергается смесь углеводородов А, В, С, D, ... и углеводород А распадается на радикалы с большей скоростью, чем другие углеводороды, то скорость иницирования цепей для всех углеводородов в смеси равна  $k_A [A]$ .

Если при взаимодействии ведущих цепь радикалов с углеводородом В образуются неактивные радикалы В·, способные только к рекомбинации, и скорость гибели активных радикалов при этом больше, чем при других реакциях (рекомбинации и диспропорционирования), то скорость обрыва цепей для всех углеводородов в смеси равна  $k_n [R·] [B]$ . Из условия стационарности следует:

$$[R·] = \frac{k_A [A]}{k_n [B]}$$

Скорость разложения углеводорода I в смеси равна:

$$-\frac{d[I]}{d\tau} = k_i \frac{k_A [A]}{k_n [B]} [I]$$

Так как для данной смеси  $[A]/[B] = \text{const}(\alpha)$ , можно записать

$$-\frac{d[I]}{d\tau} = k_i \frac{k_A}{k_n} \alpha [I]$$

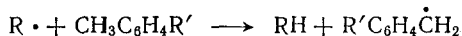
т. е. каждый углеводород расходуется по реакции первого порядка по его концентрации. Это рассмотрение упрощено, т. к. не учитывается различие скоростей реакций разных радикалов с данным углеводородом. Детальное рассмотрение дает такой же результат.

Соотношение скоростей разложения различных углеводородов в смеси равно соотношению констант скоростей реакций радика-

лов, ведущих цепь, с данными углеводородами. Соотношение констант скоростей реакций данного радикала с различными углеводородами определяется главным образом значениями энергии активации, так как значения предэкспоненциальных множителей близки. Цепи в газофазных термических реакциях развиваются устойчивыми относительно распада активными радикалами  $\text{CN}_3\cdot$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$  и атомами водорода. Реакции этих радикалов с различными углеводородами, которые могут находиться в нефтяных смесях, различаются энергиями активации (для различных углеводородов) в пределах  $21 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , что для обычных при пиролизе температур соответствует различию в константах скоростей в пределах одного порядка.

Это значительно меньшее различие, чем между скоростями термического разложения индивидуальных углеводородов. Из углеводородов нефтяных фракций слабейшие связи, по-видимому, содержат арены; связи типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—R}$  имеют в зависимости от вида R прочность  $250\text{—}300 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

При наличии в углеводородной смеси метилзамещенных аренов наиболее вероятен обрыв цепей в результате образования бензилоподобного радикала при реакциях типа



Энергия активации такой реакции  $\approx 30 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Реакции радикалов с углеводородами имеют энергию активации  $30\text{—}40 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , следовательно, эффективная энергия активации термического разложения нефтяной фракции должна быть  $(250 \div 300) + (30 \div 40) - 30 = 250 \div 310 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

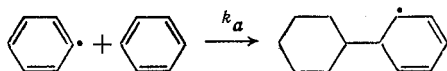
Экспериментальные значения энергии активации термического разложения различных нефтепродуктов хорошо соответствуют этим значениям. Экспериментально найдено, что термическое разложение углеводородов в смесях проходит по реакции первого порядка.

Если исходная смесь углеводородов не содержит алкано-аренов, имеющих связи  $\text{C—C}$ , сопряженные с ареновым кольцом, то инициирование цепей при образовании небольших количеств алкенов  $\text{C}_4$  и выше происходит с такой же скоростью, так как прочность связей  $\text{C—C}$ , сопряженных с  $\pi$ -связью, в алкенах практически такая же, как в алкано-аренах.

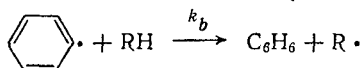
Углеводород, разлагающийся термически в чистом виде по цепному механизму вследствие того, что развивающиеся цепь радикалы образуются с очень малой скоростью, в смеси с другими углеводородами может распадаться по цепному механизму, так как стадии инициирования протекает в этом случае со значительно большей скоростью. В результате при термическом разложении смесей углеводородов радикально-цепные реакции играют основную роль.

Из рассмотренного материала следует, что термический распад углеводорода в смеси с другими углеводородами должен проходить во многих случаях с большей скоростью, чем в чистом виде. Не

менее важно, что крекинг ряда углеводородов в смеси должен сильно тормозиться относительно разложения углеводорода в чистом виде. Это явление характерно для тех случаев, когда радикал  $A\cdot$ , образующийся при отрыве атома водорода от данного углеводорода  $A$ , стабилен относительно распада и с достаточно большой скоростью вступает в реакцию замещения с другими углеводородами, имеющимися в смеси. Например, при разложении бензола цепь развивается в результате присоединения фенильного радикала к молекуле бензола:

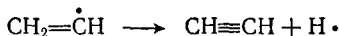


Если же бензол находится в смеси с другими углеводородами, то фенильный радикал может также вступить в реакцию

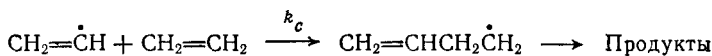


При  $k_b[\text{RH}] \gg k_a[\text{C}_6\text{H}_6]$  бензол, очевидно, не расходуется. Действительно, при пиролизе смесей алканов и циклоалканов с бензолом последний практически не разлагается при почти полном разложении алканов и циклоалканов.

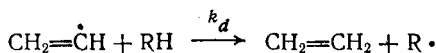
В случае термического разложения этилена при температурах когда распад винильного радикала по реакции



несуществен, этилен расходуется в результате реакции:

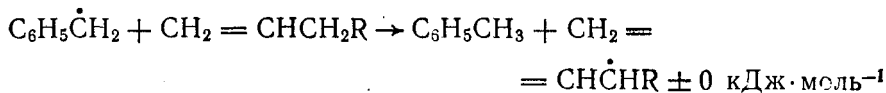


При крекинге этилена в смеси с другими углеводородами винильный радикал может стабилизироваться в этилен по реакции:



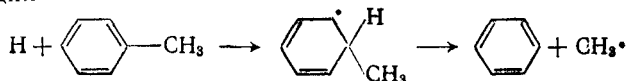
При  $k_d[\text{RH}] \gg k_c[\text{C}_2\text{H}_4]$  этилен не расходуется.

В смеси с другими углеводородами в некоторых случаях может существенно изменяться состав продуктов термического распада данного углеводорода. Например, толуол в чистом виде дает при термическом распаде в основном продукты конденсации. При термическом разложении в смеси с другими углеводородами бензильный радикал при реакциях с алкенами легко превращается в толуол



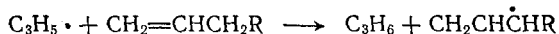
и конденсация подавляется.

Реакция



в этом случае приводит к преимущественному деметилированию толуола.

Пропен при термическом разложении в смесях дает больший выход этилена, чем при термическом разложении в чистом виде, так как в результате реакций типа



подавляется рекомбинация аллильных радикалов и реакции присоединения их по π-связи, приводящие к образованию продуктов конденсации.

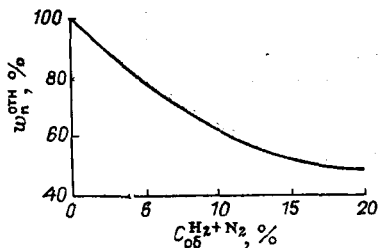
### 3.7. ОБРАЗОВАНИЕ ПИРОУГЛЕРОДА

При газофазном термическом разложении углеводородов наряду с гомогенными реакциями в некоторой степени протекает реакция с образованием твердого вещества, содержащего 99 % и более углерода, — *пироуглерода*. Хотя относительно баланса процесса образование пироуглерода обычно незначительно, технологически эта реакция весьма важна. Отложение пироуглерода на стенках реакционных труб печей пиролиза сильно снижает общий коэффициент теплопередачи к реагирующей смеси, так как коэффициент теплопроводности пироуглерода на два порядка меньше, чем для стали, и повышает гидравлическое сопротивление змеевика. Образование дисперсного пироуглерода в газовом объеме — сажи — сильно затрудняет разделение продуктов процесса. На твердой поверхности пироуглерод обычно выделяется в виде плотной, с металлическим блеском пленки, воспроизводящей все детали поверхности. Образование этого вида пироуглерода подчиняется следующим закономерностям.

Отложение пироуглерода на различных материалах происходит при данных условиях с различной скоростью. После покрытия поверхности, на которой идет отложение пироуглерода, слоем некоторой толщины скорость выделения пироуглерода во многих случаях становится независимой от природы подложки, так как углерод отлагается на углероде, и прямо пропорциональна поверхности. Влияние материала подложки проявляется для разных материалов при различных толщинах пироуглеродной пленки. Так, для платины стационарная скорость выделения пироуглерода, равная скорости выделения его на пироуглероде, достигается при толщине пленки  $(7 \div 8) \cdot 10^{-7}$  см, на кварце — при толщине пленки  $(1,5 \div 2) \cdot 10^{-5}$  см, для хромоникелевой стали скорость выделения пироуглерода еще несколько выше стационарной при толщине пленки даже  $(1,5 \div 2) \cdot 10^{-3}$  см, что связано с диффузией атомов металлов в пироуглероде, проходящей, видимо, химическим путем по мере роста слоя пироуглерода. Реакция имеет первый порядок по концентрации углеводорода в газовой фазе. Водород сильно тормозит образование пироуглерода: при 900 °С на углеродной по-

Рис. 3.1. Зависимость относительной скорости образования пироуглерода  $w_{\text{п}}^{\text{отн}}$  при разложении бензола от объемного содержания водорода в смеси с азотом  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{N}_2$  при 800, 850 и 900 °С.

Общее давление равно атмосферному, молярное содержание бензола в газе-носителе (азот + водород) — 13 %.



верхности, покрытой адсорбированным водородом, скорость выделения пироуглерода при разложении метана составляет  $(4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  от скорости на поверхности, свободной от водорода. При различных температурах повышение концентрации водорода в газе тормозит образование пироуглерода в одинаковой степени: отношение скорости образования пироуглерода при данной концентрации водорода в газе к скорости образования его в отсутствие водорода в поступающем в зону реакции газе практически не зависит от температуры (рис. 3.1). Рассматривая рисунок, нужно иметь в виду, что даже если водорода не было в исходном газе, пироуглерод образуется в присутствии водорода, получающегося как при гомогенных реакциях углеводородов, так и при выделении пироуглерода на поверхности.

Как показано работами П. А. Теснера, пироуглерод образуется в основном в результате прямого разложения углеводородных молекул на твердой поверхности до элементов.

Из данных табл. 3.4 видно, что за исключением бензола, выделяющегося устойчивостью относительно распада до пироуглерода, различия в скоростях разложения углеводородов до элементов при разбавлении их как аргоном, так и водородом, находятся в пределах одного порядка.

При пиролизе в атмосфере аргона концентрация водорода в реакционной зоне для разных углеводородов вследствие различной скорости образования водорода несколько варьирует. Так как водород сильно снижает скорость образования пироуглерода, данные, полученные при применении аргона, несколько искажаются наложением влияния выделяющегося водорода на кинетику образования пироуглерода и влияния на нее строения исходного углеводорода. При разбавлении водородом это искажение устраняется. Для всех приведенных в табл. 3.4 углеводородов кроме бензола и, в меньшей степени, этилена различия в скоростях образования пироуглерода при применении в качестве разбавителя водорода очень малы. Скорость выделения пироуглерода при замене аргона на водород уменьшается в 10—200 раз для различных углеводородов. Необходимо учитывать, что при использовании в качестве разбавителя аргона водород в реакционной зоне вследствие разложения углеводородов присутствует, и действительное торможение водородом еще сильнее, чем следует из данных табл. 3.4.

При пиролизе разных углеводородов при обычных парциальных давлениях разница в скоростях выделения пироуглерода значи-

**ТАБЛИЦА 3.4. Кинетика образования пироуглерода**

Общее давление смеси углеводород + газ + разбавитель равно атмосферному; молярное содержание углеводорода 3,8%.

Углеводород	Температура, °C	$k \cdot 10^{-4}$ , мг·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^{-6}$ , мг·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>
Бензол	850	0,027	—
	925	0,336	0,227
Этилен	850	0,020	0,175
	925	0,145	0,397
1,3-Бутадиен	850	0,333	0,990
	925	1,533	6,283
Гептан	850	0,071	0,617
	925	0,646	4,585
Нонан	850	0,183	0,775
	925	1,717	4,987
Декан	850	0,211	0,858
	925	2,021	5,200
Гексадекан	850	0,428	4,627
	925	3,582	27,115
Тетралин	850	0,183	1,506
	925	2,800	20,717
Декалин	850	0,233	1,102
	925	4,683	7,143
Нафталин	850	0,105	1,389
	925	4,767	6,667
1-Метилнафталин	850	1,483	0,970
	925	11,117	5,059
2-Метилнафталин	850	0,700	0,757
	925	8,733	4,339

тельно больше. Из рассмотренных данных следует, что эта разница вызвана, в первую очередь, неодинаковым образованием водорода при пиролизе. Химическая природа углеводорода имеет относительно небольшое значение.

Разложение углеводородов на твердой поверхности до элементов, по-видимому, проходит по следующему механизму. Углеводородные молекулы разлагаются до элементов при соударении со свободными активными центрами поверхности. Часть активных центров занята водородом, адсорбирующимся на углероде значительно сильнее, чем углеводороды. Из теории адсорбции Ленгмюра следует, что доля поверхности, занятая водородом  $S_{\theta_{H_2}}$  при адсорбции в виде атомов, составляет:

$$S_{\theta_{H_2}} = \frac{(b p_{H_2})^{1/2}}{1 + (b p_{H_2})^{1/2}}$$

где  $p_{H_2}$  — парциальное давление водорода в газе;  $b$  — адсорбционный коэффициент водорода, зависимость которого от температуры связана с теплотой адсорбции водорода  $Q$ , согласно уравнению:

$$b = b_0 e^{Q/RT}$$

здесь  $b_0 = \text{const}$ .

Доля поверхности, свободной от водорода, равна:

$$(1 - S_{\theta_{H_2}}) = 1 / [1 + (b p_{H_2})^{1/2}]$$



При  $(b p_{H_2})^{1/2} \gg 1$  (сильная адсорбция)

$$(1 - S_{\theta_{H_2}}) = 1 / (b p_{H_2})^{1/2}$$

Скорость распада углеводорода  $\omega$  в этом случае можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega &= (1 - \theta_{H_2}) z e^{-E/RT} = \frac{1}{b_0^{1/2} e^{Q/2RT} p_{H_2}^{1/2}} \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} e^{-E/RT} = \\ &= \frac{p}{b_0^{1/2} p_{H_2}^{1/2} (2\pi m k T)^{1/2}} e^{-\frac{E-0,5Q}{RT}} \end{aligned}$$

где  $p$  — парциальное давление углеводорода;  $E$  — энергия активации распада молекулы углеводорода на элементы;  $z = p / \sqrt{2\pi m R T}$  — число соударений молекул углеводородов с  $1 \text{ см}^2$  поверхности за  $1 \text{ с}$ ;  $m$  — масса молекулы;  $R$  — константа Больцмана.

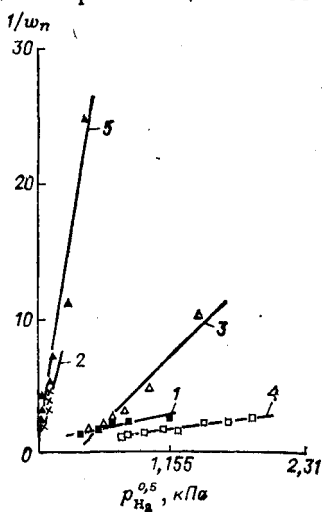
Скорость образования пироуглерода обратно пропорциональна парциальному давлению водорода в степени 0,5 (рис. 3.2). Из расчета по экспериментальным данным следует, что энергия активации распада углеводородной молекулы на элементы  $E \approx \approx 42 - 48 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Такое низкое значение энергии активации соответствует тому, что молекула реагирует с активным центром углеродной поверхности как со свободным радикалом.

Так как разница в скоростях разложения до элементов для различных углеводородов относительно невелика, газофазные реакции углеводородов влияют на скорость отложения пироуглерода незначительно (табл. 3.5).

При высоких температурах ( $1000^\circ\text{C}$  и выше) наряду с выделением пироуглерода на поверхности образуется дисперсный углерод в виде более или менее сросшихся сферических частиц — сажи. В зависимости от температуры средний диаметр частиц сажи составляет  $40 - 3000 \text{ нм}$ . Образование сажи  $1/\omega_n$  начинается происходить (при данном содержании углеводорода) всегда при более высокой температуре, чем выделение углерода на поверхности. При заданных температуре и диаметре реакционной трубки образование сажи начинается только в том случае, если содержание углеводорода превышает некоторое критическое, пороговое. Пороговое со-

Рис. 3.2. Зависимость скорости образования пироуглерода от парциального давления водорода ( $p_{H_2}$ ):

1 — разложение бензола при  $800^\circ\text{C}$ , общее давление  $0,66 \text{ кПа}$  и парциальное давление бензола  $0,11 \text{ кПа}$ ; 2 — разложение бензола при  $700^\circ\text{C}$ , общее давление  $0,1 \text{ МПа}$  и парциальное давление бензола  $13,3 \text{ кПа}$ ; 3 — разложение метана при  $800^\circ\text{C}$ , общее давление  $0,1 \text{ МПа}$ ; 4 — разложение этана при  $700^\circ\text{C}$ , общее давление  $0,1 \text{ МПа}$ ; 5 — разложение метана при  $900^\circ\text{C}$ , общее давление  $0,1 \text{ МПа}$ , парциальное давление метана  $0,66 \text{ кПа}$ .



**ТАБЛИЦА 3.5. Зависимость относительной скорости \* выделения пироуглерода от времени газофазных реакций при 825 °С**

Углеводород	Относительная скорость выделения пироуглерода					
	0,3 с	0,5 с	0,7 с	1,0 с	1,25 с	1,5 с
Гептан	1,26	0,98	0,94	1,00	1,14	1,23
Бензол	0,90	0,93	0,79	1,00	1,30	1,50
Циклогексан	0,75	0,92	0,87	1,00	1,19	1,54

\* Скорость выделения пироуглерода при времени пиролиза 1 с принята за 1.

держание для разных углеводородов различно. С увеличением температуры и диаметра трубки пороговое содержание снижается. Значения молярного порогового содержания для образования сажи (диаметр реакционной трубки 14,5 мм; давление газовой смеси равно атмосферному) приведены ниже (в %):

Метан - азот

1000 °С	63,0
1100 °С	21,0
1200 °С	2,8

Бензол - азот

1000 °С	0,90
1100 °С	0,33
1200 °С	0,25

Ацетилен - азот

1000 °С	5,0
1100 °С	1,85
1200 °С	1,2

Выход сажи возрастает с увеличением температуры пиролиза и парциального давления углеводорода. Различные углеводороды в разной степени склонны к образованию сажи. В общем, с ростом отношения числа атомов углерода к числу атомов водорода в молекуле углеводорода выход сажи при заданных условиях повышается. Водород тормозит образование сажи.

Образование сажевых частиц складывается из двух процессов — образования зародышей и их роста. Зародыши растут, как и пироуглерод, в результате в основном прямого разложения углеводородных молекул до элементов. Образование же зародышей является сложным малоизученным процессом, имеющим очень высокую ( $\approx 460\text{--}735 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) энергию активации. Наиболее вероятно, что зародыши сажевых частиц образуются в результате цепной разветвленной реакции.

Для неароматических углеводородов образованию сажи всегда предшествует образование ацетилена; предполагают, что в этом случае зародыши сажевых частиц из него и образуются. В случае ароматических углеводородов зародыши сажевых частиц обра-

зуются с большей скоростью, чем из ацетилена. С увеличением числа конденсированных ареновых колец в молекуле углеводорода скорость образования сажевых частиц при данных физических условиях повышается.

### 3.8. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ПИРОЛИЗА

Факторами, которые можно в определенных пределах задавать, влияя на результаты пиролиза, являются температура, давление, время реакции и качество сырья.

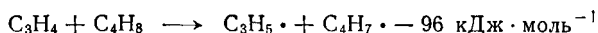
#### 3.8.1. Температура

Для реакций первого порядка, механизм которых не изменяется с изменением температуры, время реакций, необходимое для достижения заданной ее глубины, изменяется с изменением температуры согласно уравнению:

$$\tau_1/\tau_2 = k_2/k_1 = e^{E/R}$$

Для реакций других порядков это уравнение справедливо при постоянстве начальной концентрации.

При энергии активации пиролиза  $270 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  повышение температуры от  $600$  до  $700^\circ\text{C}$  снижает время достижения заданной степени превращения в 46 раз, от  $700$  до  $800^\circ\text{C}$  — в 22 раза и от  $800$  до  $900^\circ\text{C}$  — в 13 раз. Однако энергия активации пиролиза изменяется с его глубиной. Если на начальных стадиях цепи иницируются при распаде связей  $\text{C}_3\text{H}_5\text{—R}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—R}$ , то при большой глубине реакции, при образовании существенных количеств аллена, наиболее быстрой реакцией иницирования цепей становится реакция типа



Эндотермичность этой реакции примерно на  $200 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  меньше, чем реакции мономолекулярного распада по ослабленной сопряжением углерод-углеродной связи. При стерическом коэффициенте, равном единице, соотношение скоростей моно- ( $M$ ) и бимолекулярного ( $b$ ) иницирования цепей составляет

$$\frac{\omega_M}{\omega_b} \approx \frac{10^{14} e^{-200000/RT}}{10^{11} [\text{C}_3\text{H}_4]}$$

при  $1100 \text{ K}$

$$\frac{\omega_M}{\omega_b} \approx \frac{10^{-6,5}}{[\text{C}_3\text{H}_4]}$$

и при

$$[\text{C}_3\text{H}_4] \geq 10^{-6} \text{ моль/л}$$

т. е. при парциальном давлении аллена, равном или большем  $10^{-5} \text{ МПа}$ , бимолекулярное иницирование цепей при реакции диспропорционирования аллена быстрее мономолекулярного распада на радикалы алкенов и аренов.

Реакция образующихся радикалов аллильного типа с углеводородами эндотермична примерно на 35 кДж·моль<sup>-1</sup>, и энергия активации ее по правилу Поляни—Семенова  $\approx 75$  кДж·моль<sup>-1</sup>. При квадратичном обрыве цепей эффективная энергия активации пиролиза, следовательно, всего  $\approx 125$  кДж·моль<sup>-1</sup>; влияние температуры на время достижения заданной глубины реакции на большой ее глубине сильно снижается.

Влияние аллена на степень термического разложения некоторых углеводородов видно из данных табл. 3.6.

**ТАБЛИЦА 3.6.** Влияние добавок аллена на степень термического разложения углеводородов

Углеводород	Массовая добавка аллена, % (на углеводород)	Условия реакции		Степень разложения, %
		температура, °С	время, с	
Гексан	0	690	0,02	4,5
	0,23	690	0,02	46,5
Циклогексан	0	680	2,10	20,5
	0,24	680	0,21	20,5
	0	700	0,19	7,0
	0,24	700	0,19	53,8
Декалин	0	700	0,036	2,3
	0,43	700	0,036	30,0

Применительно к термическим превращениям углеводородов температура процесса не только влияет на время, необходимое для достижения заданной глубины, но и сильно изменяет состав продуктов. Во-первых, может существенно измениться механизм первичной реакции, во-вторых — направление и доля вторичных реакций.

Влияние температуры на первичную реакцию термического распада углеводородов рассмотрено выше. Так как образующиеся в ходе процессов радикалы способны вступать как в реакцию распада (это, конечно, не касается таких радикалов, как  $\text{СН}_3\cdot$ ,  $\text{С}_2\text{Н}_5\cdot$ ), протекающую с высокой энергией активации, так и в реакции присоединения, замещения, проходящие с низкой энергией активации; повышение температуры, в большей степени ускоряя реакции с более высокими значениями энергии активации, увеличивает их роль. Наиболее существенно влияет температура на «судьбу» радикалов *трет*- $\text{С}_4\text{Н}_9\cdot$ , *изо*- $\text{С}_3\text{Н}_7\cdot$  и  $\text{С}_2\text{Н}_5\cdot$ . С повышением температуры выход 2-метилпропена, пропена и этилена увеличивается, снижая выходы соответственно изобутана, пропана и этана.

Увеличение температуры снижает селективность радикалов при реакциях замещения, что повышает образование первичных радикалов и снижает роль изомеризации первичных радикалов во вторичные, так как распад идет с большей энергией активации (и большей предэкспонентой), чем изомеризация, и при увеличении температуры ускоряется в большей степени. Это также приво-

дит к увеличению выхода этилена. Верхний предел температуры пиролиза определяется превращением этилена в ацетилен. Для винильного радикала соотношение скоростей распада на ацетилен и атом водорода и стабилизации в этилен в результате реакции замещения при давлении 0,1 МПа равно примерно

$$\omega_{\text{расп}}/\omega_{\text{стаб}} = \frac{10^{13} e^{-18000/RT}}{10^{12} e^{-30000/RT} \cdot 10^{-5}} = 10^6 e^{-150000/RT}$$

Соотношение равно 0,1 при 1100 К, 0,3 при 1200 К и 1 при 1300 К. Температура 1200 К при давлении 0,1 МПа близка к предельной температуре пиролиза, при которой достигается максимальный выход этилена. Эта же температура предельна для пиролиза в печных змеевиках с точки зрения жаропрочности применяемых в настоящее время для изготовления змеевиков сталей и сплавов.

### 3.8.2. Давление

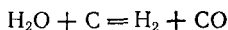
Повышение давления при данной температуре снижает долю радикалов  $C_2H_5\cdot$ , *изо*- $C_3H_7\cdot$ , *трет*- $C_4H_9\cdot$ , распадающихся на алкен и атом водорода, и соответственно повышает роль реакций замещения для этих радикалов, в результате снижаются выходы низших алкенов и водорода и возрастают выходы этана, пропана, изобутана. Компенсация повышения давления повышением температуры практически невозможна. Разница в энергиях активации распада и замещения  $\approx 140$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Если соотношение скоростей распада и стабилизации радикалов при 1100 К и атмосферном давлении  $\alpha$ , то из соотношения

$$\alpha = \omega_{\text{расп}}/\omega_{\text{зам}} = \frac{k_{0\text{расп}} e^{-140000R/T}}{k_{0\text{зам}} p}$$

можно определить увеличение температуры, необходимое для компенсации роста давления, т. е. сохранения неизменным значения  $\alpha$ . При увеличении давления до 0,5 МПа требуется повышение температуры до 1229 К, что, конечно, неприемлемо.

Для получения высокого выхода этилена при пиролизе требуется высокая температура и соответственно малое время реакции. При пиролизе в трубчатых печах малое время реакций, требующих больших скоростей сырьевого потока, достигается при преодолении значительных гидравлических сопротивлений. В результате создается повышенное давление на входе в реакционный змеевик. Применяется разбавление углеводородного сырья инертным разбавителем, чем обеспечивается необходимое общее давление при низком парциальном давлении углеводородов. В качестве инертного разбавителя применяют водяной пар, который легко отделяется от продуктов пиролиза конденсацией. Кроме того, водяной пар в некоторой степени снижает отложение пироуглерода

в результате его газификации по реакции

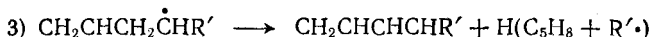
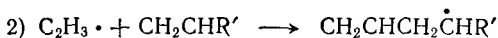
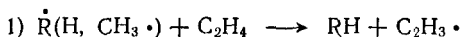


Обычно применяемые массовые соотношения пар:сырье составляют (в кг/кг) для этана —  $0,25 \div 0,35$ , пропана —  $0,30 \div 0,40$ , бутана —  $0,40 \div 0,50$ , бензина —  $0,50 \div 0,80$ , атмосферного газойля —  $0,80 \div 1,00$ .

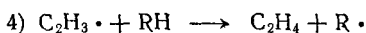
### 3.8.3. Время реакции

Пиролиз является совокупностью последовательных реакций, при которых целевые продукты (этилен и пропен) образуются при распаде как исходного сырья, так и первичных продуктов его разложения, и также подвергаются разложению. Поэтому важно обеспечить время реакции, соответствующее максимальному выходу целевого продукта.

Образующийся этилен одновременно расходуется в результате радикально-цепной реакции



Винильный радикал может стабилизироваться в этилен по реакции:



где RH — любой углеводород или молекулярный водород.

Из условия стационарности концентрации винильных радикалов

$$k_1[\text{R} \cdot][\text{C}_2\text{H}_4] = k_2[\text{C}_2\text{H}_3 \cdot][\text{C}_3\text{H}_3\text{R}'] + k_4[\text{C}_2\text{H}_3 \cdot][\text{RH}]$$

находим

$$[\text{C}_2\text{H}_3 \cdot] = \frac{k_1[\text{R} \cdot][\text{C}_2\text{H}_4]}{k_2[\text{C}_2\text{H}_3\text{R}] + k_4[\text{RH}]}$$

и скорость расходования этилена

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = k_2[\text{C}_2\text{H}_3 \cdot][\text{C}_2\text{H}_3\text{R}] = \frac{k_1 k_2 [\text{R} \cdot][\text{C}_2\text{H}_4][\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]}{k_2[\text{C}_2\text{H}_3\text{R}] + k_4[\text{RH}]}$$

Так как обычно концентрация этилена в продуктах пиролиза больше, чем других алкенов, можно приближенно принять  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{R}] \approx [\text{C}_2\text{H}_4]$ .

Тогда при  $k_4[\text{RH}] \gg k_2[\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]$

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = \frac{k_1 k_2}{k_4} \frac{[\text{R} \cdot][\text{C}_2\text{H}_4]^2}{[\text{RH}]}$$

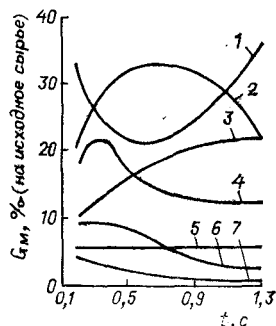
Скорость образования этилена можно выразить как

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = k\alpha [\text{R} \cdot][\text{M}]$$

где M — молекулы углеводородов, распадающихся с образованием этилена (как исходного сырья, так и промежуточных продуктов);  $\alpha$  — стехиометрический коэффициент.

Рис. 3.3. Кинетика образования основных продуктов пиролиза фракции 85—120 °С; температура 810 °С; общее давление равно атмосферному:

1 — жидкие продукты (C<sub>5</sub> и выше); 2 — этилен; 3 — метан; 4 — пропен; 5 — этан; 6 — бутадиев; 7 — бутен. G<sub>M</sub> — массовый выход; t — время пиролиза, с.



Так как промежуточные продукты распада исходного сырья, дающие при разложении этилен, 1-алкены, разлагаются, как правило, быстрее исходного сырья, концентрация их мала, и можно полагать, что M — исходное сырье. Максимальный выход этилена достигается при равенстве скоростей его образования и расходования, при дальнейшем увеличении времени реакции выход его снижается. Следовательно, степень пиролиза, соответствующая максимальному выходу этилена, может быть определена из соотношения

$$\frac{k_1 k_2}{k_4} \frac{[R \cdot] [C_2H_4]^2}{[RH]} = k\alpha [R \cdot] [M]$$

откуда:

$$[M] = \frac{k_1 k_2}{k k_4} \frac{[C_2H_4]^2}{\alpha [RH]}$$

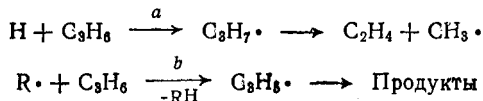
Обозначив  $[M] = 1 - x$ ,  $[C_2H_4] = \alpha x$ ,  $[RH] = \beta x$ , находим, что степень пиролиза, соответствующая максимальному выходу этилена

$$x = 1 / [(1 + k_1 k_2) / k k_4 \cdot \alpha / \beta]$$

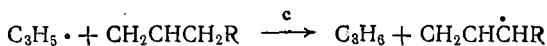
Значения констант для разного сырья одинаковы, величина  $k_1 k_2 / k k_4$  практически не изменяется с температурой и равна  $\approx 0,1$ .

Следовательно, степень пиролиза  $x$ , соответствующая максимальному выходу этилена, не зависит от температуры и определяется свойствами сырья — отношением  $\alpha / \beta$ . Для обычных видов сырья  $\alpha / \beta \approx 1,5 \div 2$  и  $x \approx 0,93 \div 0,95$ . Несмотря на достаточно грубую приближенность оценки, эксперимент дает результаты такого же порядка, оптимальная степень пиролиза на этилен составляет  $0,90 \div 0,95$ .

Пропен в процессе пиролиза может расходоваться в результате реакций



Пока в системе значительна концентрация алкенов с числом атомов углерода в молекуле четыре и более, аллильный радикал может регенерироваться в пропен по реакции



и распад пропена существенно тормозится. По мере расходования бутена и алкенов с большим числом атомов углерода в молекуле

реакция (с) становится несущественной, и распад пропена ускоряется. Так как с другими углеводородами аллильный радикал в реакцию типа (с) вступить не может, скорость расходования его значительно выше, чем этилена; следовательно, время достижения максимального выхода и его значение всегда меньше, чем для этилена.

На рис. 3.3 приведены типичные кинетические кривые образования продуктов пиролиза. Время пиролиза для достижения максимального выхода этилена должно обеспечить степень распада исходного сырья порядка  $0,90 \div 0,95$ , и тем меньше, чем выше температура пиролиза. Оно снижается от  $\approx 1$  с при  $780-800^\circ\text{C}$  до  $\approx 0,1$  с при  $900-920^\circ\text{C}$ . Максимальный выход пропена при данной температуре пиролиза достигается при значительно меньшем (в 2—4 раза) времени реакции.

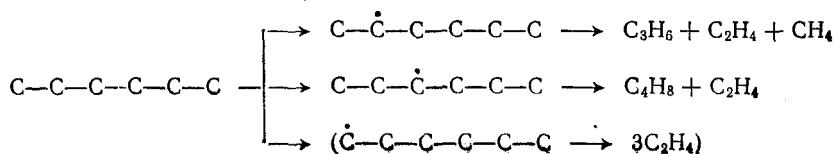
### 3.8.4. Сырье

Нормальные алканы дают при пиролизе наибольший выход этилена. Максимальный выход этилена дает пиролиз этана, в ряду этан > пропан > бутан выход этилена снижается. При дальнейшем увеличении числа атомов углерода в молекуле алкана выход основных продуктов пиролиза меняется мало (табл. 3.7).

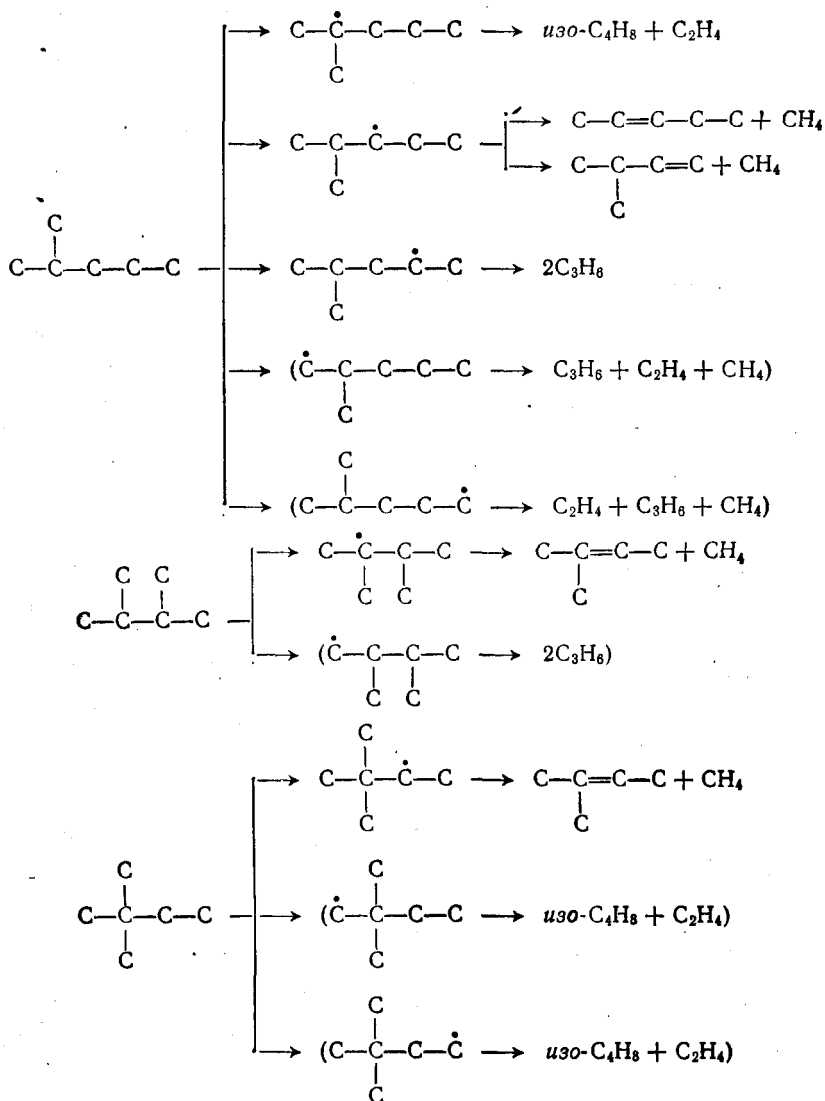
ТАБЛИЦА 3.7. Выход продуктов пиролиза нормальных алканов при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 с

Углеводород	Массовый выход, % (на сырье)						
	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_6$	$\text{C}_{5+}$
Гексан	21,1	7,3	41,9	16,1	0,7	4,4	7,8
Гептан	19,0	8,9	43,0	14,5	0,6	4,2	9,5
Октан	16,0	8,0	43,0	16,5	1,0	5,5	9,5
Нонан	15,5	7,5	42,0	18,2	1,5	5,5	9,5
Декан	14,5	7,5	40,5	19,0	2,2	7,0	9,0
Додекан	13,0	7,5	40,0	20,2	2,3	6,5	10,0
Тридекан	13,2	7,4	40,0	20,5	2,7	5,5	10,0
Гексадекан	12,5	7,3	38,0	21,0	3,6	7,0	10,0

Алканы изостроения дают меньшие выходы этилена при пиролизе, чем неразветвленные; снижение выхода этилена тем больше, чем более разветвлен углеводород. Это можно объяснить, рассмотрев первичные продукты распада различных изомеров. Например, состав первичных продуктов распада алканов  $\text{C}_6$  следующий (менее вероятные направления реакции выделены скобками):

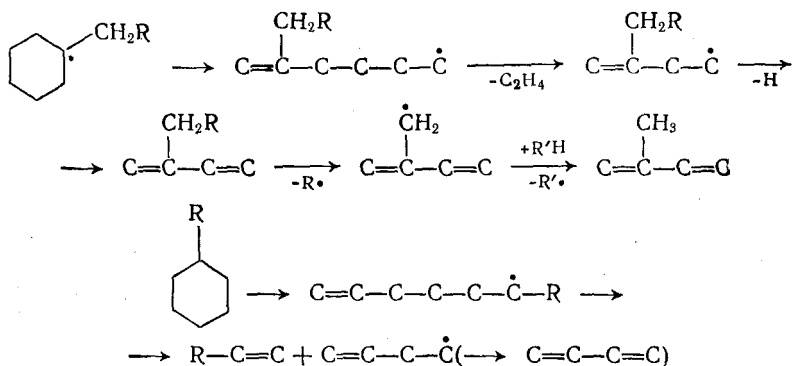




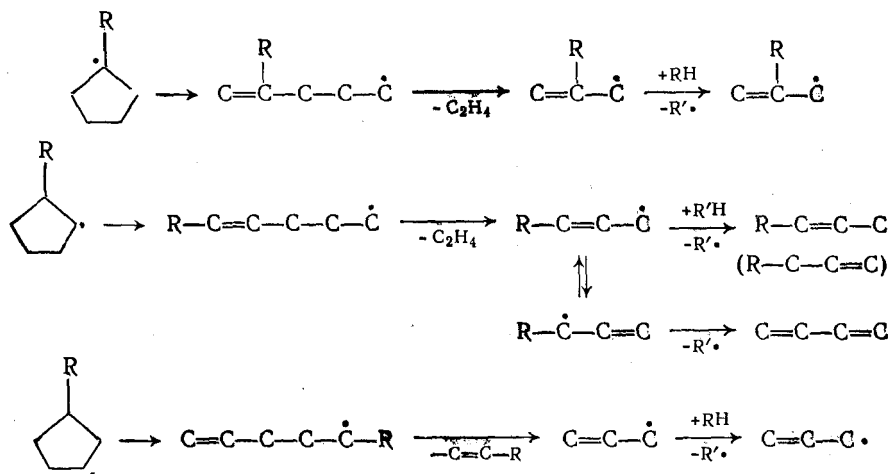


Пиролиз гексана при любом соотношении скоростей возможных направлений распада не может дать менее 1 моль этилена (на 1 моль распавшегося гексана); при пиролизе изогексанов выход этилена, очевидно, ниже. При этом в отличие от пиролиза нормальных алканов образуются не только 1-алкены, но и алкены с другим положением двойной связи. Хотя вторичные реакции в значительной степени нивелируют различия в составе продуктов, выход метана при пиролизе изоалканов выше, а этилена — ниже, чем при пиролизе нормальных алканов.

При пиролизе циклогексана и его производных значителен выход диенов, и в составе газа пиролиза содержание этилена ниже, а бутадиена — выше, чем при пиролизе алканов. С увеличением числа атомов углерода в алкильном заместителе R при реакциях типа



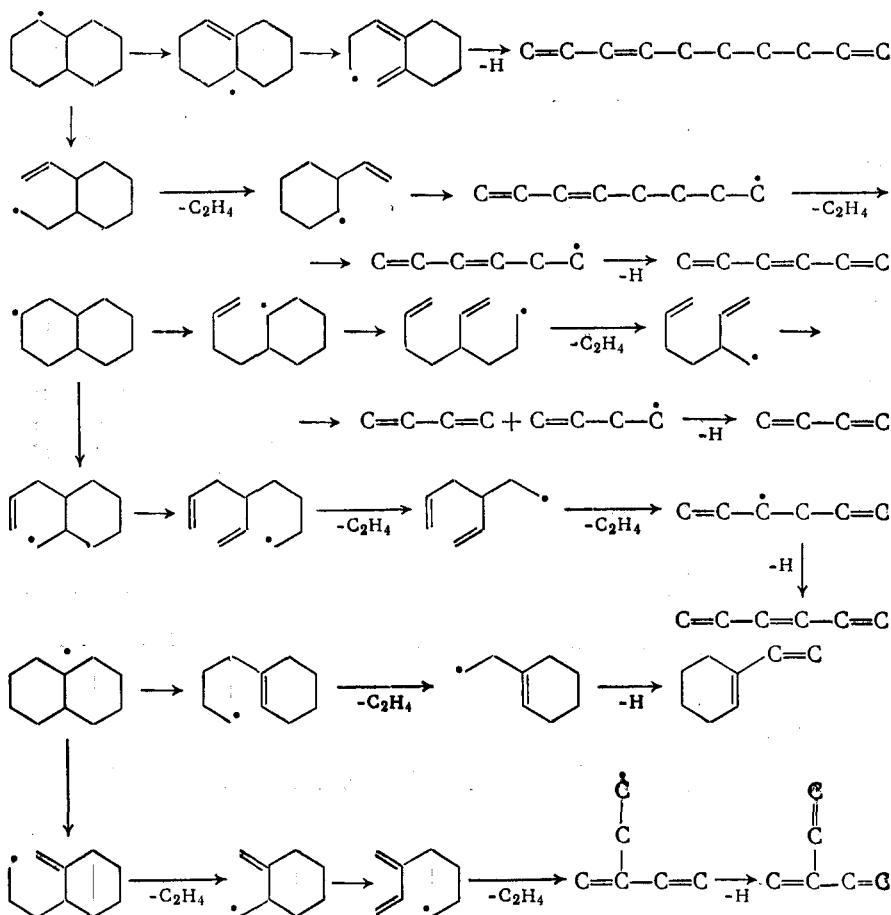
массовый выход диенов уменьшается, и с увеличением молекулярной массы производных циклогексана разница в результатах пиролиза циклоалканов и алканов снижается. Циклопентаны при пиролизе дают значительно меньший выход диенов, чем циклогексаны:



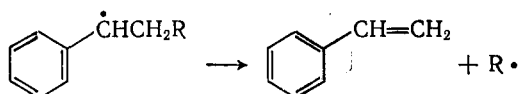
Диены образуются в этом случае в основном как продукты распада 1-алкенов.

Бициклические циклоалканы дают при пиролизе значительно большие выходы диенов; кроме того, образуются триены, вторичные реакции которых приводят к образованию тяжелых ароматизированных продуктов. Повышенный выход диенов и образование

триенов определяются следующими возможными путями распада:



Незамещенные арены при пиролизе остаются неизменными, из метилзамещенных может образоваться единственный газообразный продукт — метан, арены с двумя и более атомами углерода в алкильном заместителе распадаются в значительной степени на стирол и газообразные продукты, определяемые строением радикала R, образующегося при распаде:



Метилзамещенные арены тормозят цепной процесс вследствие образования малоактивных бензильных радикалов, а арены, имеющие сопряженную с кольцом слабую связь C—C, при значительной концентрации могут ускорять иницирование цепей.

В табл. 3.8 приведены результаты пиролиза тюменских нефтей. Пиролиз проводили при атмосферном давлении (без разбавления сырья водяным паром). В табл. 3.9 приведены результаты пиро-

**ТАБЛИЦА 3.8. Выход углеводородных продуктов пиролиза нефтяных фракций при 820 °С и времени, при котором достигается максимальный выход этилена ( $\tau_{\text{опт}}$ )\***

Фракция, °С	Групповой состав, %			$\tau_{\text{опт}}$ с	Массовый выход, %						
	ал- каны	цикло- ал- каны	арены		СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	1,3-С <sub>4</sub> Н <sub>6</sub>	жид- кие С <sub>5+</sub>	пиро- угле- род
30—60	100			0,50	26	41	6	11	3	8	0,05
60—85	85,1	11,6	3,3	0,50	19	35	6	18	5	15	0,12
85—120	46,1	42,2	7,7	0,55	16	33	6	15	7	22	0,30
120—150	39,7	46,6	13,7	0,60	15	31	6	15	Следы	31	0,60
150—200	11,8	66,8	21,4	0,80	13	32	5	13	3	33	0,77
200—250	76,0		24,0	< 0,20	14	30	5	7	3	36	0,82
250—300	63,0		37,7	0,50	9	23	6	16	12	31	—
300—350	38,0		62,0	0,50	11	22	5	16	5	40	0,87
350—440	—		—	0,50	11	21	5	15	4	41	—

\* Время реакции рассчитано без учета изменения числа молекул.

лиза тех же фракций после деароматизации их адсорбционным методом.

**ТАБЛИЦА 3.9. Выход углеводородных продуктов пиролиза деароматизованных фракций при 820 °С и времени, при котором достигается максимальный выход этилена**

Фракция, °С	Групповой состав, %		$\tau_{\text{опт}}$ с	Массовый выход, %						
	ал- каны	цикло- ал- каны		СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	1,3-С <sub>4</sub> Н <sub>6</sub>	жид- кие С <sub>5+</sub>	пиро- угле- род
60—85	88,0	12,0	0,5	26	38	6	9	5	14	0,10
85—120	50,0	50,0	0,5	23	36	6	13	3	18	0,20
120—150	46,0	54,0	0,5	19	35	6	13	4	22	0,38
150—200	15,0	85,0	0,5	16	35	6	19	2	19	0,46
200—250**	83,2	16,2	0,5	16	35	5	17	4	20	0,46
250—300**	82,7	17,3	0,7	12	30	6	18	7	26	—
300—350**	86,2	13,8	0,3	9	30	6	22	12	20	—
350—440	—		0,5	11	24	6	19	7	26	—

\* См. обозначения к табл. 3.7.

\*\* Структурно-групповой состав.

Для нативных нефтяных фракций время достижения максимального выхода этилена при переходе от бензольной (60—85 °С) к толуольной (85—120 °С) фракции и дальнейшем утяжелении фракционного состава до 200 °С увеличивается. Это связано с на-

lichem во фракции 85—120°C толуола и в более тяжелых фракциях — ксилолов и триметилбензолов в увеличивающихся с утяжелением фракций концентрациях. Метилзамещенные бензолы ингибируют цепной процесс в результате обрыва цепей при образовании радикалов бензильного типа. Для фракции 200—250°C более существенно влияние на кинетику пиролиза алкано-аренов, содержащих слабые связи С—С, сопряженные с кольцом: скорость пиролиза резко возрастает, что объясняется ускорением иницирования цепей. С утяжелением фракционного состава сырья выход метана снижается, а выход этана практически неизменен. Выход этилена, наибольший для фракции 30—60°C, резко снижается при пиролизе фракции 60—85°C, содержащей непиролизуемый бензол и дающий малый выход этилена циклогексан. Далее он медленно снижается в соответствии с увеличением содержания во фракциях аренов, а для фракций, перегоняющихся выше 250°C, снова резко снижается в результате значительного содержания в них конденсированных циклоалканов и гибридных углеводородов, содержащих конденсированные ареновые и циклоалкановые кольца. Выход жидких углеводородов и пироуглерода с утяжелением фракционного состава сырья возрастает.

Исключение составляет фракция 250—300°C, для которой выход жидких продуктов ниже, чем для фракции 200—250°C. Для деароматизованных фракций до 250°C время достижения максимального выхода этилена одинаково, что является результатом устранения ингибирующего влияния аренов. Кинетика пиролиза деароматизованных фракций 250—300 и 300—350°C, по-видимому, определяется особенностями строения конденсированных циклоалканов. Относительный выход этилена для деароматизованных фракций до 250°C на 10—15% выше, чем для нативных, а для фракций 250—300 и 300—350°C деароматизация повышает относительный выход этилена примерно на 25%.

Существенно снижается при пиролизе деароматизованных фракций выход жидких продуктов пиролиза и пироуглерода. Последнее связано с тем, что при пиролизе деароматизованных фракций выход водорода существенно выше, чем при пиролизе нативных фракций. Этим же объясняется и увеличение выхода пироуглерода с утяжелением фракций: чем тяжелее фракция, тем ниже выход водорода при пиролизе. Так, при пиролизе фракции 150—200°C молярное содержание водорода в газе при 820°C и времени реакции 0,6 с составляет 10,9%, а при пиролизе фракции 300—350°C при тех же условиях — 6,7%.

Весьма важна для промышленной технологии пиролиза длительность периода, в течение которого выход этилена практически не уменьшается. Для деароматизованных фракций интервал времени, соответствующий практически постоянному максимальному выходу этилена, по-видимому, во всех случаях выше (табл. 3.10).

Выходы основных продуктов пиролиза групповых компонентов фракции 200—350°C (табл. 3.11) характеризуют влияние химиче-

ского состава фракции на результаты пиролиза. Комбинации групповых компонентов дают при пиролизе выходы газовых и суммы жидких продуктов, примерно равные рассчитанным по аддитивности.

Аддитивность выходов продуктов не наблюдается при пиролизе смесей с этаном. Так, для смесей этан—бутан, этан—гептан и этан—октан относительный выход этилена был больше рассчитанного по аддитивности на 3—5, 6—9 и 9—14 % соответственно.

**ТАБЛИЦА 3.10.** Длительность пиролиза нативных и деароматизованных фракций, при которой достигнутый максимальный выход этилена практически постоянен

Фракция, °C	Время, с	
	нативные фракции	деароматизованные фракции
85—120	0,4	0,5
120—150	0,4	0,7
150—200	0,4	0,7

Это связано с высоким выходом водорода при пиролизе этана; влияние водорода на результаты пиролиза рассматривается ниже.

Содержащаяся в сырье сера на 70—85 % переходит в жидкие продукты процесса, в наибольшей степени в высококипящие фракции, часть серусодержащих соединений разлагается с выделением сероводорода, вызывающего коррозию оборудования и усложнение системы разделения продуктов процесса. Однако при пиролизе сырья,

содержащего серы менее 0,01—0,005 %, значительно ускоряется выделение пироуглерода; действие серы связано с осернением

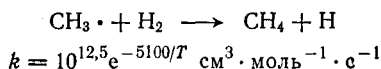
**ТАБЛИЦА 3.11.** Выходы основных продуктов пиролиза при 800 °C и 1 с фракции 200—350 °C и ее групповых компонентов

Сырье пиролиза	Массовый выход, % (на сырье)		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	жидкие
Фракция 200—350 °C	24,5	12,5	36,5
Нормальные алканы	27,5	18,4	22,6
Изо- и циклоалканы	25,0	15,0	29,0
Нормальные, изо- и циклоалканы	26,5	15,3	27,5
Арены			
моноклические	16,2	8,5	50,2
бициклические	9,5	5,2	62,5

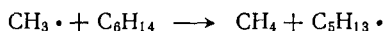
(сульфидированием) внутренней поверхности змеевика, что подавляет катализ распада углеводородов до элементов никелем, входящим в состав жаропрочных сталей. При воздействии водорода сульфидная пленка разрушается в результате восстановления поверхностных сульфидов до сероводорода, поэтому необходим постоянный ввод в змеевик серы. Массовое содержание серы в сырье, обеспечивающее наличие сульфидной пленки на внутренней поверхности реакционного змеевика, составляет 0,01—0,02 %.

### 8.8.3. Особенности пиролиза в присутствии водорода

В условиях пиролиза цепи развиваются метильными радикалами и атомами водорода. Если в системе имеется молекулярный водород, то реакция метильного радикала с водородом



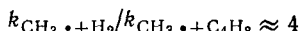
конкурирует с реакциями метильного радикала с углеводородными молекулами. Для случая, например, гексана реакция



идет с константой скорости  $k = 10^{11} e^{-4100/T} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . При 1100 К отношение констант скоростей составляет:

$$\frac{10^{12,5} e^{-5100/T}}{10^{11} e^{-4100/T}} = 10^{1,5 - \frac{1000}{2,303 \cdot 1100}} \approx 12$$

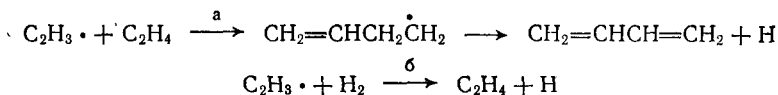
Реакции метильного радикала с алкенами также идут с меньшими константами скорости, чем с водородом; так, для 1-бутена при 1100 К:



В результате, если молярная концентрация водорода такого же порядка, как и углеводородов, то метильный радикал вступает в реакцию замещения главным образом с водородом. Реакции же атома водорода с углеводородными молекулами протекают с константами скорости на два-три порядка большими, чем такие же реакции метильного радикала. В результате водород играет роль гомогенного катализатора, в его присутствии суммарный процесс ускоряется в  $k_1[\text{H}_2]/k_2[\text{M}]$  раз; здесь  $[\text{M}]$  — концентрация подвергающегося пиролизу углеводорода;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости метильного радикала с водородом и углеводородом М соответственно.

Атомы водорода менее селективны в реакции замещения, чем метильные радикалы, что приводит к большему образованию первичных алкильных радикалов и, в результате, к большему выходу этилена.

Присутствие водорода в некоторой степени подавляет вторичные реакции образования диенов. Для этилена реакции



идут с константами скорости

$$k_a = 10^{11,7} e^{-3700/T} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \quad k_b = 10^{12,9} e^{-3700/T} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

При  $[\text{H}] = [\text{C}_2\text{H}_4]$  реакция (б) приблизительно в 16 раз быстрее, и роль реакции (а) сильно снижается.

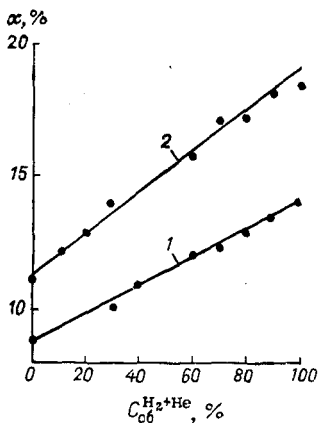


Рис. 3.4. Влияние водорода на кинетику распада 1-гексена.

Общее давление (гексен + гелий + водород) равно атмосферному:

1 — молярное содержание гексена  $15,0 \pm 0,7$  %, температура  $700$  °C, время реакции  $0,017$  с; 2 — молярное содержание гексена  $15,0 \pm 0,7$  %, температура  $550$  °C, время реакции  $3$  с.

$x$  — степень превращения 1-гексена, %;  $C_{об}^{H_2+He}$  — объемное содержание водорода в смеси с гелием.

На рис. 3.4 в табл. 3.12 приведены данные о влиянии водорода на термическое разложение 1-гексена. Константа скорости распада гексена линейно возрастает с повышением содержания водорода, и крекинг 15% гексена с 85% водорода при общем атмосферном давлении идет с константой скорости, приблизительно в 1,5 раза большей, чем крекинг гексена в смеси с гелием.

ТАБЛИЦА 3.12. Выходы продуктов термического распада 1-гексена в смеси с гелием и водородом (в моль на 100 моль разложившегося гексена)

Показатели	$C_6H_{12}-He$			
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
Степень превращения, %	5,6—15,0	8,2—19,0	9,9—22,8	7,2—27,7
Выход, моль/100 моль				
$CH_4$	$27,9 \pm 1,3$	$27,9 \pm 2,0$	$27,9 \pm 1,0$	$29,4 \pm 2,2$
$C_2H_6$	$11,9 \pm 0,8$	$9,3 \pm 0,7$	$8,1 \pm 0,5$	$6,8 \pm 1,1$
$C_2H_4$	$57,9 \pm 1,7$	$65,9 \pm 2,0$	$72,1 \pm 2,2$	$76,8 \pm 2,0$
$C_3H_6$	$68,8 \pm 2,8$	$68,1 \pm 1,8$	$63,5 \pm 1,6$	$58,7 \pm 2,8$
1- $C_4H_8$	$17,0 \pm 0,5$	$17,2 \pm 0,8$	$17,7 \pm 0,5$	$19,7 \pm 1,6$
1,3- $C_4H_8$	$24,7 \pm 1,2$	$23,6 \pm 0,6$	$22,8 \pm 1,1$	$26,3 \pm 1,1$

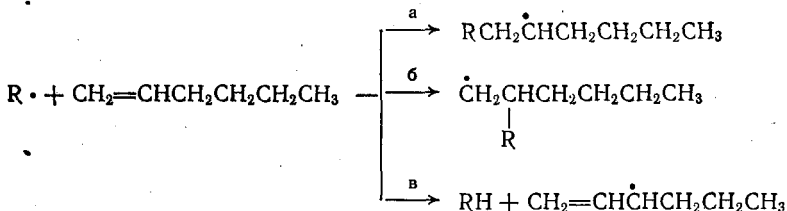
  

Показатели	$C_6H_{12}-H_2$			
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
Степень превращения, %	5,8—26,3	11,5—26,3	7,9—27,6	7,5—27,7
Выход, моль/100 моль				
$CH_4$	$32,2 \pm 1,8$	$35,2 \pm 1,9$	$38,3 \pm 1,9$	$38,9 \pm 0,9$
$C_2H_6$	$15,2 \pm 1,0$	$15,5 \pm 1,0$	$14,0 \pm 1,3$	$12,7 \pm 1,0$
$C_2H_4$	$63,4 \pm 2,9$	$74,6 \pm 1,6$	$80,5 \pm 3,0$	$80,3 \pm 3,9$
$C_3H_6$	$70,6 \pm 3,3$	$69,0 \pm 1,2$	$67,7 \pm 2,5$	$61,8 \pm 3,2$
1- $C_4H_8$	$12,5 \pm 1,0$	$12,0 \pm 1,6$	$11,8 \pm 0,9$	$13,9 \pm 1,7$
1,3- $C_4H_8$	$21,6 \pm 1,0$	$21,6 \pm 1,2$	$20,8 \pm 1,3$	$20,5 \pm 1,3$

При разложении 1-гексена в смеси с водородом выходы бутана и бутена снижаются, а выход этилена возрастает. Соотно-



шение скоростей реакций (а) и (в)



для атома водорода несколько больше, чем для метильного радикала, что снижает выход бутадиена в присутствии водорода. Реакция (а) при распаде радикала, когда  $\text{R} = \text{CH}_3$ , дает бутен, а когда  $\text{R} = \text{H}$  — пропен, что объясняет снижение выхода бутена. Реакция (б), когда  $\text{R} = \text{CH}_3$ , дает выход этилена 2 моль на 1 моль распавшегося гексена (при распаде этильного радикала на этилен и атом водорода), а когда  $\text{R} = \text{H}$  — 3 моль (без учета изомеризации:  $\text{перв-С}_6\text{H}_{13} \cdot \rightarrow \text{втор-С}_6\text{H}_{13} \cdot$ ).

ТАБЛИЦА 3.13. Результаты пиролиза при 850 °С при общем давлении и разбавлении сырья водяным паром и водородом

Условия: 850 °С, общее атмосферное давление.

Показатели	Сырье					
	бензин		керосин		газойль	
Фракционный состав, °С						
н. к.	104		148		180	
10%	117		176		250	
50%	134		197		292	
90%	161		225		342	
к. к.	181		240		375	
Объемный групповой состав, %						
алканы	65		59		83	
циклоалканы	20		23		—	
арены	15		18		17	
Молекулярная масса	130		170		220	
Разбавитель						
Молярное отношение	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$
разбавитель : сырье	7,0	6,8	6,9	7,3	6,7	5,3
Время пиролиза, с	0,13	0,11	0,12	0,16	0,15	0,16
Массовый выход продуктов, %						
$\text{H}_2$	1,0	0,1	0,9	-0,5	0,7	-0,1
$\text{CH}_4$	10,6	16,3	10,9	17,5	9,4	14,3
$\text{C}_2\text{H}_4$	27,4	32,0	27,3	33,7	23,3	27,6
$\text{C}_2\text{H}_6$	2,0	5,0	3,2	5,5	2,5	4,7
$\text{C}_3\text{H}_6$	12,6	10,9	13,0	14,0	11,8	13,1
$\text{C}_3\text{H}_8$	0,9	0,8	0,9	1,1	0,7	1,0
$\text{C}_4\text{H}_8$	3,8	2,5	4,8	1,8	3,5	3,0
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	6,4	3,3	6,0	3,5	4,2	3,9
Всего газа						
пироуглерода	64,7	70,9	67,0	76,6	56,1	67,5
	0,14	0,038	0,31	0,12	0,55	0,22

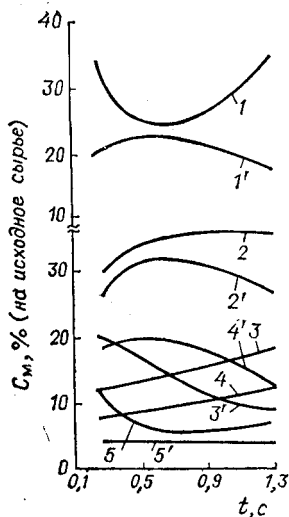


Рис. 3.5. Влияние водорода на пиролиз фракции 85—150°C. Температура 810°C; общее давление равно атмосферному: 1 — жидкие продукты; 2 — этилен; 3 — пропен; 4 — метан; 5 — бутадиев при парциальном давлении аргона 0,05 МПа; 1'—5' — те же продукты при парциальном давлении водорода 0,05 МПа.  $G_m$  — массовый выход;  $t$  — время реакции.

В табл. 3.13 приведены данные о влиянии водорода на пиролиз нефтепродуктов.

Из данных рис. 3.5 видно, что влияние водорода наиболее сильно проявляется при времени пиролиза, большем времени достижения максимального выхода этилена: водород тормозит разложение этилена и образование тяжелых продуктов конденсации. В табл. 3.14 приведены данные по влиянию водорода на результаты пиролиза.

По мере увеличения подачи водорода выход этилена из сырья повышается, а выход пропена изменяется незначительно. Для получения данного выхода этилена при пиролизе более тяжелого сырья требуется большее разбавление водородом, но введение водорода позволяет получать из тяжелого

ТАБЛИЦА 3.14. Результаты пиролиза нефтяных фракций при 825°C

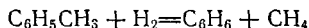
Фракция, °C	Время пребывания в реакционной зоне, с	Массовое содержание водорода, % (на фракцию)		Массовый выход, %		Скорость выделения пироуглерода $w \cdot 10^{-8}$ , г·мин <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>
		введено	получено	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	
85—150	1,00	—	1,03	33,0	15,6	1,93
200—250	1,00	—	0,67	28,8	18,4	6,23
200—250	0,76	0,36	1,02	31,8	16,4	2,66
200—250	0,60	0,75	1,36	32,6	16,7	2,44
200—250	0,43	1,49	2,06	34,8	16,9	2,10
200—250	0,34	2,22	2,64	36,1	16,1	1,66
200—300	1,00	—	0,52	23,6	15,7	8,76
200—300	0,63	0,51	0,98	29,1	15,4	3,71
200—300	0,57	0,65	1,11	29,6	15,4	3,33
200—300	0,34	1,72	2,16	30,3	15,1	2,60
200—300	0,23	2,85	3,14	33,6	16,1	2,17
200—300	0,20	3,42	3,53	36,8	16,7	1,70

сырья большие выходы этилена, чем легкого без ввода водорода. По мере увеличения содержания водорода в продуктах пиролиза скорость образования пироуглерода непрерывно снижается.

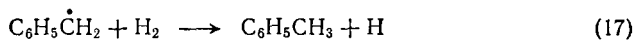
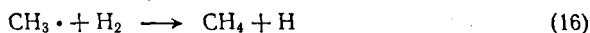
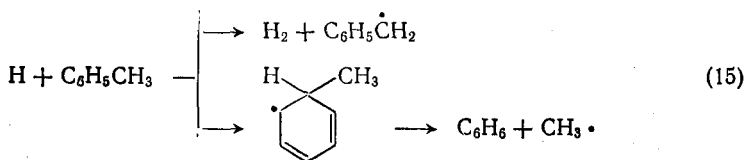
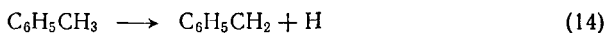
Из данных рис. 3.6, б видно, что зависимость выхода пироуглерода из разного сырья от содержания водорода в продуктах пиролиза описывается одной кривой, т. е. химический состав сырья практически не влияет на долю его, разлагающуюся до элементов,

хотя скорость выделения пироуглерода с утяжелением сырья при данном содержании водорода в продуктах пиролиза несколько увеличивается (рис. 3.6, а). Хотя выход водорода с увеличением его ввода снижается, баланс по водороду положителен, что позволяет организовать его циркуляцию.

В настоящее время пиролиз в присутствии водорода находит промышленное применение для деалкилирования толуола. Реакция



идет с убылью энергии Гиббса при 300 К на 43 кДж·моль<sup>-1</sup> и при 1500 К — на 33 кДж·моль<sup>-1</sup>, т. е. при всех температурах, представляющих практический интерес, равновесие реакции смещено вправо. При высоких соотношениях водород:толуол и температурах реакции радикалов с водородом протекают с большей скоростью, чем с толуолом; схема пиролиза толуола в этом случае может быть записана следующим образом:



Основными продуктами являются бензол и метан. Селективность тем выше, чем выше соотношение  $\text{H}_2 : \text{C}_7\text{H}_8$ . Так, при 800 °С, степени превращения толуола 90 % и соотношении водород:толуол = 2:1 в бензол и метан превращается 75 % исходного толуола,

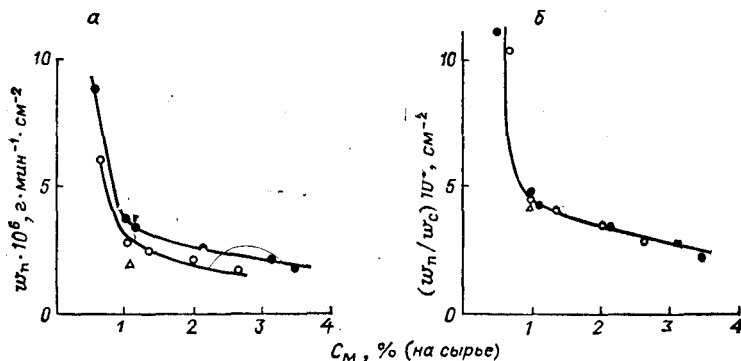


Рис. 3.6. а — зависимость скорости образования пироуглерода ( $w_p$ ) от массового содержания водорода  $C_M$ ; б — отношение скорости образования пироуглерода ( $w_p$ ) к скорости подачи сырья ( $w_c$ ).

Пиролиз фракций:  $\Delta$  — 85–150 °С;  $\circ$  — 200–250 °С;  $\bullet$  — 250–300 °С.

15 % превращается в продукты конденсации. Повышение соотношения водород : толуол до 8 : 1 повышает превращение в бензол и метан до 86,3 %, в продукты конденсации в этом случае превращается всего 3,7 % толуола.

Из схемы реакции вытекает следующее кинетическое уравнение:

$$-\frac{d[C_7H_8]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_4}{k_5} {}^{1/2} [C_7H_8] [H_2]^{1/2}$$

Первый порядок реакции по толуолу и половинный по водороду установлен в ряде работ. Энергии активации реакций (14), (15), (17) и (18) следующие:  $E^{14} \approx 348$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $E^{15} \approx 13$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $E^{17} \approx 113$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $E^{18} = 0$ . Из этих значений энергии активации элементарных реакций получаем для суммарной реакции:

$$E = 0,5 (E^{14} + E^{15} + E^{17} - E^{18}) = 237 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

В эксперименте различными авторами найдены значения энергии активации в пределах 226—234 кДж·моль<sup>-1</sup>. Так как гидродеалкилирование толуола идет с выделением тепла (реакция  $C_7H_8 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$  экзотермична на 50 кДж·моль<sup>-1</sup>), требуется только нагрев до заданной температуры, далее реакция протекает без подвода тепла. Практически термическое деалкилирование толуола проводят при 650—750 °С, давлении 5 МПа и начальном соотношении водород : толуол  $\approx 4 : 1$ . Высокое парциальное давление водорода подавляет выделение пироуглерода.

## 4. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

### 4.1. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

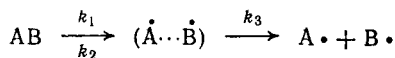
#### 4.1.1. Концентрация реагирующих веществ

При атмосферном давлении в 1 см<sup>3</sup> газа содержится  $\approx 10^{19}$  молекул; в 1 см<sup>3</sup> жидкости содержится  $\approx 10^{21}$  молекул, т. е. концентрация такова, как в газе под давлением 10 МПа. Поэтому проведение реакций в жидкой фазе относительно соотношения скоростей моно- и бимолекулярных реакций равносильно проведению их в газе под высоким давлением. В результате при равных температурах жидкофазные термические реакции углеводородов и нефтепродуктов дают значительно большие выходы продуктов конденсации и меньшие — продуктов распада; средняя молекулярная масса продуктов распада при этом значительно выше, чем при газофазной реакции.

#### 4.1.2. Клеточный эффект

При распаде молекулы углеводорода на радикалы в газовой фазе они немедленно разлетаются. В жидкой фазе радикалы окружены *клеткой* из соседних с распавшейся молекул. Чтобы

удалить радикалы на такое расстояние друг от друга, когда они становятся кинетически независимыми частицами, необходимо преодолеть дополнительный активационный барьер, равный энергии активации диффузии радикала из клетки. Например, для реакции распада на радикалы  $A\cdot$  и  $B\cdot$  молекулы  $AB$  можно записать:



где  $\dot{A}\cdots\dot{B}$  — комплекс, образованный двумя радикалами, находящимися в одной клетке.

Стационарная концентрация этого комплекса составляет:

$$[(\dot{A}\cdots\dot{B})] = k_1 [AB] / (k_2 + k_3)$$

Так как обычно константа скорости  $k_2$  рекомбинации радикалов, происходящей при каждом соударении, значительно больше константы скорости диффузии (примерно на порядок), то

$$[(\dot{A}\cdots\dot{B})] = \frac{k_1}{k_2} [AB]$$

а скорость образования радикалов  $A\cdot$  и  $B\cdot$  равна:

$$-\frac{d[AB]}{d\tau} = k_3 [(\dot{A}\cdots\dot{B})] = \frac{k_1 k_3}{k_2} [AB]$$

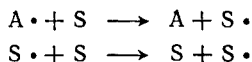
Так как рекомбинация радикалов происходит с энергией активации, равной нулю, эффективная энергия активации  $E_{\text{эф}}$  составляет

$$E_{\text{эф}} = E_1 + E_3 = E_D + E_3$$

где  $E_D$  — энергия разрыва связи  $A-B$ ;  $E_3$  — энергия активации диффузии, значение которой зависит от размера радикала и вязкости жидкости.

Для больших радикалов и вязкой жидкости значение  $E_3$  может быть значительным. Так, при распаде гексафенилэтана на трифенилметильные радикалы в бензольном растворе энергия активации равна  $75 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а прочность разрываемой связи  $46 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , т. е.  $E_3 = 29 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Верхний предел энергии активации выхода радикала из клетки можно оценить следующим образом. Если скорость диффузии радикала мала, то свободная валентность может выйти из клетки при реакции обрыва радикалом атома водорода от ближайшей молекулы  $S$ :



При термонеutralной реакции энергия активации  $E_3$  в этом случае равна  $46-50 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

В первом приближении можно считать, что  $k_2 = k_{03} \approx 10^{14} \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Следовательно, эффективная константа скорости распада  $k_{\text{эф}}$  молекулы  $AB$  на кинетически независимые

радикалы А• и В• в жидкости равна:

$$k_{эф} = k_1 k_3 / k_2 = k_{01} e^{-(E_D + E_3)/RT}$$

Обратная образованию радикалов реакция рекомбинации их может произойти в том случае, когда радикал продиффундирует в клетку, в которой находится второй радикал. Очевидно, что если рекомбинируют те же радикалы А• и В•, то *клеточный эффект* вызывает появление при рекомбинации активационного барьера, равного  $E_3$ . Константа скорости рекомбинации радикалов в газовой фазе равна:

$$k = b \cdot 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

где  $10^{14}$  — удельное число столкновений;  $b$  — стерический коэффициент, равный для небольших радикалов единице; для сложных радикалов  $b$  может быть значительно меньше единицы.

Удельное число столкновений  $z$  в жидкой фазе частиц с коэффициентом диффузии  $D$  и расстоянием  $R$  между центрами частиц при столкновении дается формулой Смолуховского:

$$z = 2\pi RD$$

Для невязких жидкостей с молекулами небольшого размера  $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $R \approx 10^{-7} \text{ см}$  и  $z \approx 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что на порядок меньше, чем удельное число столкновений в газовой фазе. Так как коэффициент диффузии является функцией температуры, можно записать

$$z = 10^{14} e^{-E_3/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

С другой стороны, стерический коэффициент при рекомбинации радикалов в жидкости, по-видимому, почти всегда может быть принят равным единице. Обусловлено это следующим. Время столкновения в газовой фазе — продолжительность соударения двух частиц — имеет порядок  $3 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ . Чтобы радикал продиффундировал из клетки на расстояние молекулярного диаметра  $x = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  при коэффициенте диффузии его  $D \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , требуется время  $\tau$ , которое можно определить из уравнения Эйнштейна — Смолуховского ( $x^2 = 2D\tau$ ):

$$\tau = \frac{25 \cdot 10^{-16}}{10 \cdot 10^{-5}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$$

Время столкновения радикала в жидкости, как и в газе,  $3 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ , следовательно, до выхода радикала из клетки он столкнется со вторым радикалом  $\approx 100$  раз. Если в газовой фазе стерический коэффициент при рекомбинации данной пары радикалов  $b \geq 10^{-2}$ , то в жидкой фазе за время пребывания радикалов в клетке они рекомбинируют, что равносильно значению  $b = 1$ .

Таким образом, если в газовой фазе скорость образования радикалов при распаде молекулы АВ равна

$$k_0 e^{-E_D/RT} [\text{AB}]$$

а скорость гибели радикалов при их рекомбинации со стерическим коэффициентом единица равна  $10^{14} [A\cdot][B\cdot]$ , то в жидкой фазе скорости могут быть приняты равными соответственно:

$$k_0 e^{-(E_D+E_3)/RT} [AB] \quad \text{и} \quad 10^{14} e^{-E_3/RT} [A\cdot][B\cdot]$$

Стационарная концентрация радикалов при этом одинакова:

$$[A\cdot] = [B\cdot] = \left( \frac{k_0 e^{-E_D/RT}}{10^{14}} [AB] \right)^{1/2}$$

Однако, если  $A\cdot$  — радикал малой молекулярной массы, а  $B\cdot$  — большой и обрыв цепей происходит на радикалах  $B\cdot$ , то стационарная концентрация радикалов в жидкой фазе отличается от стационарной концентрации в газовой фазе. В жидкой фазе она равна:

$$[B\cdot] = \left( \frac{k_0 e^{-(E_D+E_3'-E_3'')/RT}}{10^{14}} [AB] \right)^{1/2}$$

где  $E_3'$  — энергия активации диффузии из клетки малого радикала  $A\cdot$ ;  $E_3''$  — энергия активации диффузии в клетку большого радикала  $B\cdot$ .  $E_3'' > E_3'$  и разность  $(E_3'' - E_3')$  может достигать, видимо, значения  $\approx 21$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

В результате стационарная концентрация радикалов в жидкой фазе при равенстве температуры и  $[AB]$  может быть несколько больше, чем в газовой.

С другой стороны, если гибель цепей происходит линейно в результате образования малоактивного радикала, то клеточный эффект тормозит инициирование цепей, не влияя на их обрыв, что приводит к снижению стационарной концентрации радикалов и соответственно к снижению скорости цепной реакции относительно газофазной. Так как влияние клеточного эффекта может изменить энергию активации суммарной реакции относительно газофазной в пределах  $21$  кДж·моль<sup>-1</sup>, то реакция может ускориться или замедлиться максимально в  $e^{-2500/T}$  раз.

#### 4.1.3. Влияние сольватации

В жидкой фазе осуществляется межмолекулярное взаимодействие между близрасположенными частицами, которое в общем случае называется *сольватацией*. Различают неспецифическую и специфическую сольватацию. *Неспецифическая сольватация* осуществляется под действием неспецифических и ненасыщаемых сил Ван-дер-Ваальса — Лондона. *Специфическая сольватация* связана со специфическими насыщаемыми силами, вызывающими образование водородных связей,  $\pi$ -комплексов и других донорно-акцепторных комплексов. Неспецифическая сольватация осуществляется всегда, независимо от полярности молекул веществ, находящихся в жидкой фазе, но для неполярных веществ она очень слаба и сколько-нибудь существенно влиять на скорость реакции, особенно

при высоких температурах, не может. Для полярных и поляризуемых частиц межмолекулярное взаимодействие имеет электростатическую природу и значительно сильнее. В этом случае константа скорости элементарной реакции изменяется с полярностью среды; связь константы скорости реакции полярных молекул со свойствами жидкой фазы может быть описана уравнением Кирквуда:

$$\ln k = \ln k_1 - \frac{1}{\epsilon T} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $k_1$  — константа скорости реакции при  $\epsilon = 1$ ;  $R$  — константа Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная;  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  — дипольные моменты реагентов А и В;  $r_A$ ,  $r_B$  — эффективные радиусы диполей;  $\mu_{\neq}$ ,  $r_{\neq}$  — дипольный момент и эффективный радиус активированного комплекса.

В зависимости от знака суммы, стоящей в скобках, константа скорости может быть и больше, и меньше  $k_1$ . С увеличением температуры разность  $(k - k_1)$  уменьшается в результате уменьшения как множителя  $1/T$ , так и диэлектрической постоянной  $\epsilon$ . Поэтому при температурах термических реакций углеводородов и нефтепродуктов, имеющих и при низких температурах невысокие  $\epsilon$ , влияние неспецифической сольватации на кинетику реакции совершенно несущественно.

Гораздо более сильное влияние может оказывать на кинетику жидкофазных реакций специфическая сольватация, обусловленная образованием водородных связей или  $\pi$ -комплексов радикалов с аренами, так как в этих случаях действуют гораздо большие силы, чем при неспецифической сольватации. Принципиальное влияние сольватации на кинетику элементарных реакций объясняется теорией активированного комплекса следующим образом. Теория активированного комплекса дает для константы скорости реакции выражение:

$$k = \kappa T/h \cdot e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

где  $\kappa$  — константа Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $\Delta G^{\ddagger}$  — разность стандартных энергий Гиббса активированного комплекса и реагентов.

Если активированный комплекс сольватируется сильнее реагентов А и В (рис. 4.1, а), то  $\Delta G_{\text{ж}}^{\ddagger} < \Delta G_{\text{г}}^{\ddagger}$  и константа скорости реакции увеличивается. Если реагенты сольватируются сильнее, чем активированный комплекс (рис. 4.1, б), то  $\Delta G_{\text{ж}}^{\ddagger} > \Delta G_{\text{г}}^{\ddagger}$  и константа скорости реакции уменьшается. Сольватация продуктов реакции на константу скорости не влияет. Изменение константы скорости в результате сольватации тем сильнее, чем больше значение  $\Delta G$  сольватации. Чтобы это изменение было существенно, значение  $\Delta G$  сольватации должно быть сопоставимо с энергией активации реакции в газовой фазе (или в отсутствие сольватации). Все сказанное относится, конечно, к элементарным реакциям.

Образование водородных связей существенно влияет на кинетику цепных реакций окисления углеводородов в жидкой фазе.



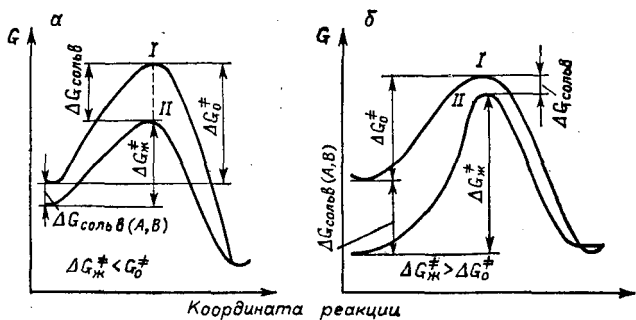
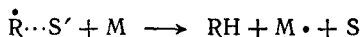


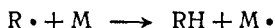
Рис. 4.1. Влияние сольватации на энергетику жидкофазной реакции.

*а* — преимущественная сольватация активированного комплекса; *б* — преимущественная сольватация реагентов; *I* — в несольватирующем растворителе; *II* — в сольватирующем растворителе.

Для термических реакций углеводородов и нефтепродуктов образование водородных связей значения, разумеется, не имеет. Влияние на кинетику термических реакций может оказывать образование  $\pi$ -комплексов радикалов с аренами. Для некоторых радикалов найдено, что константа скорости реакции  $\pi$ -комплекса радикала



при 20—60°C примерно на порядок меньше константы скорости реакции несольватированного радикала:



Энергия активации реакции сольватированного радикала на 20—35 кДж·моль<sup>-1</sup> больше, чем кинетически независимого, однако и предэкспоненциальный множитель выше. Так как при высоких температурах влияние экспоненты резко снижается, образование  $\pi$ -комплексов радикалов не может в этих условиях сильно изменять скорость элементарной реакции и еще в меньшей степени — суммарной. Максимальное изменение относительно газофазной реакции, видимо, не может быть большим, чем в 1,5—2 раза.

Таким образом, для жидкофазных термических реакций углеводородов и нефтепродуктов влияние сольватации очень невелико и тем меньше, чем выше температура. Однако для остатков нефти, содержащих высокомолекулярные соединения, влияние среды может быть, видимо, значительно сильнее за счет сольватации при взаимодействии больших молекул во многих точках.

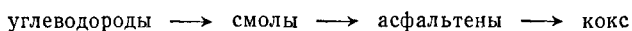
#### 4.2. ОБРАЗОВАНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА

В жидкофазных термических процессах возможно образование кокса — твердого вещества с высоким содержанием углерода, нерастворимого в бензоле. Кокс состоит из *карбенов* — веществ, нерастворимых в бензоле, но растворимых в сероуглероде, и *карбонидов*, нерастворимых во всех растворителях. Атомное соотноше-

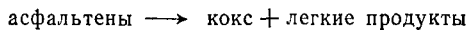
ние С : Н в коксе составляет 2—4, а для образцов, полученных при низких температурах, оно значительно ниже (1,1 : 1,25). Плотность кокса 1,4—1,5. Содержание карбенов в коксе очень невелико — обычно не более 2% и тем ниже, чем выше температура образования кокса. Карбены являются высокомолекулярными веществами, их среднечисловая молекулярная масса  $100\ 000 \div 135\ 000$ . Карбоиды являются сшитым трехмерным полимером, значительная часть атомов углерода которого находится в конденсированных ареновых структурах.

При термическом разложении в жидкой фазе алканов, алкенов и циклоалканов кокс образуется в результате вторичных реакций продуктов их глубокого разложения; непосредственно из этих углеводородов кокс не образуется. Образование кокса при термическом разложении аренов происходит, в зависимости от их строения, с различной скоростью. Так, скорость коксообразования убывает в ряду: нафтацен >  $\alpha$ -метилантрацен >  $\beta$ -метилантрацен > антрацен > 1,6-диметилнафталин > нафталин. Склонность ароматических углеводородов к образованию кокса возрастает со снижением прочности слабой связи в их молекуле и повышением скорости их вступления в реакцию присоединения с радикалом. Способность углеводорода вступать в эту реакцию можно охарактеризовать *средством к метильному радикалу*, которое измеряется отношением констант скорости присоединения метильного радикала к молекуле данного углеводорода и углеводорода, принятого за эталон. Так, для нафтацена, аценафтилена, антрацена, пирена, фенантрена и нафталина средство к метильному радикалу относительно бензола составляет соответственно 9250, 1030, 820, 125, 27 и 22.

Образование кокса происходит в результате ряда последовательных реакций конденсации, дающих продукты с увеличивающимися молекулярной массой и ароматизованностью по схеме:



Термическое разложение асфальтенов, выделенных из нефти или продуктов ее переработки, протекает при атмосферном давлении в токе инертного газа непосредственно с образованием кокса без промежуточных стадий и может быть описано уравнением:

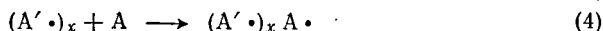
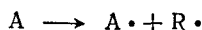


Выход кокса зависит от ароматизованности асфальтенов — для нативных нефтяных он составляет 50—60%, а для более ароматизованных, выделенных из продуктов деструктивного происхождения, — 75—80%. Разложение одного из образцов нативных асфальтенов происходило по реакции первого порядка с константой скорости:  $k = 6 \cdot 10^{19} e^{-286000/RT} \text{ с}^{-1}$ .

Разложение образца асфальтенов, выделенных из крекинг-остатка термического крекинга, происходило по реакции полупорядка с константой скорости:  $k = 3 \cdot 10^8 e^{-148500/RT} \text{ см}^{3/2} \times \times \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Разложение асфальтенов происходит гомогенно — величина поверхности реакционной зоны не влияет на скорость реакции и выходы продуктов.

Коксование как нативных, так и вторичного происхождения асфальтенов, идет по цепному механизму, который может быть описан следующей схемой:



$(A' \cdot)_x A \cdot$  — неактивный радикал, свободная валентность которого делокализована или экранирована алкильными и другими группами, или:



где  $A$  — молекула асфальтенов;  $M$  — молекула относительно легких продуктов разложения, выделяющихся в газовую фазу.

Схема описывает процесс цепной поликонденсации. Так как образующиеся высокомолекулярные продукты поликонденсации могут вступать в реакции с радикалами совершенно так же, как и асфальтены, продуктами реакции в основном являются сшитые трехмерные полимеры — карбоиды. Несшитые макромолекулы представляют собой экстрагируемые из кокса сероуглеродом вещества — карбены. Различие в кинетике разложения нефтяных нативных асфальтенов и асфальтенов вторичного происхождения вызвано тем, что в первом случае цепи обрываются по реакции (2a), а во втором — по реакции (4). При обрыве цепей по реакции (4) скорость суммарной реакции описывается уравнением:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_{2a} [(A' \cdot)_i] [A] = k_{2a} \frac{k_0}{k_4} [A]$$

Считая, что реакции (2a) и (4) идут с одинаковой энергией активации (так как они в принципе одинаковы), получаем:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = \frac{b_{2a}}{b_4} k_0 [A] \approx \frac{b_{2a}}{b_4} \cdot 10^{16} e^{-(E_D+E)/RT} [A]$$

где  $b_{2a}$  и  $b_4$  — стерические коэффициенты;  $E$  — энергия разрыва слабой связи в молекуле асфальтенов (типа  $C_6H_5CH_2-R$ ),  $E_D \approx 250$  кДж·моль<sup>-1</sup>;  $E$  — энергия активации диффузии радикала из клетки,  $E \approx 20-40$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Отношение  $b_{2a}/b_4$  можно рассматривать и как соотношение вероятностей образования при присоединении радикала к молекуле асфальтенов активного радикала и неактивного, не способного к реакции продолжения цепи. При  $b_{2a}/b_4 \approx 10^3$  получаем очень хорошее совпадение с экспериментальным значением константы скорости.

При разложении асфальтенов вторичного происхождения постулирование обрыва цепей по реакции (5) приводит к следующему выражению для скорости реакции:

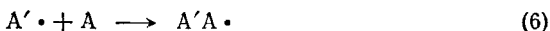
$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{d\tau} &= k_{2a} \left(\frac{k_0}{k_5}\right)^{1/2} [A]^{3/2} \approx \\ &\approx b_{2a} \cdot 10^{14} e^{-E_{2a}/RT} \left(\frac{10^{16} e^{-(250\,000+E_D)/RT}}{b_5 \cdot 10^{14} e^{-E_D/RT}}\right)^{1/2} [A]^{3/2} \approx \\ &\approx \frac{b_{2a}}{b_5^{1/2}} \cdot 10^{15} e^{-(125\,000+E_{2a})/RT} [A]^{3/2} \end{aligned}$$

Полученное выражение соответствует экспериментальному при  $E_{2a} \approx 25$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $(b_{2a}/b_5^{1/2}) \approx 10^{-6}$ . Значение энергии активации реакции присоединения  $E_{2a} = 25$  кДж·моль<sup>-1</sup> вполне разумно. Значения  $b_5$  вследствие проявления клеточного эффекта, по всей вероятности, равно единице, следовательно,  $b_{2a} \approx 10^{-6}$ . Для реакции присоединения сложного молекулярного радикала к системе π-связей алкилированных ароматических систем такое значение возможно.

Значения молекулярной массы карбенов показывают, что длина цепи при разложении асфальтенов не менее 120—150 звеньев.

Исследование кинетики образования кокса при разложении асфальтенов в растворах различных растворителей показало, что кокс образуется только тогда, когда асфальтены выделяются в отдельную фазу. При выделении асфальтенов из раствора происходит их конденсация до кокса. Если же асфальтены молекулярно (или в виде малых ассоциатов) диспергированы в растворителе, то кокс не образуется. Объясняется это следующим.

Ведущий цепь поликонденсации асфальтенов радикал может вступить в реакцию присоединения к молекуле асфальтенов:



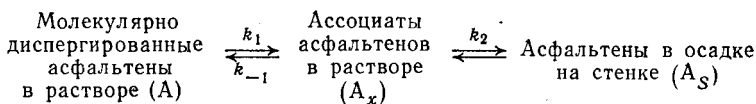
или погибнуть при реакции с молекулой растворителя:



Если вероятность реакции (6) равна 0,5, т. е.  $w_6/(w_6 + w_7) = 0,5$ , то вероятность поликонденсации при длине цепи в 100 звеньев равна  $0,5^{100} = 10^{-30}$ , т. е. реакция совершенно невозможна. Если даже вероятность реакции (6) равна 0,95, то образование кокса все-таки практически невозможно, так как вероятность этого при длине цепи, равной 100, всего  $\approx 0,006$ . Чтобы обрыв цепи поликонденсации асфальтенов при реакции растущих радикалов с молекулами растворителя был исключен, необходимо выделить асфальтены в отдельную фазу.

В результате этого кинетика образования кокса при термическом разложении нефтепродуктов в жидкой фазе определяется прежде всего сродством растворителя к асфальтенам, растворимостью асфальтенов, образующихся в ходе термического разложения нефтепродуктов, в мальтенах. Когда растворитель обладает

низким сродством к асфальтенам, т. е. является *плохим* растворителем, с изменением температуры кинетика образования кокса сильно изменяется. При относительно низких ( $\approx 350^\circ\text{C}$ ) температурах выделение асфальтенов из раствора в осадок идет с большей скоростью, чем разложение асфальтенов до кокса. Скорость коксообразования лимитируется скоростью собственно реакции конденсации асфальтенов до кокса, поэтому энергия активации имеет высокое значение, равное энергии активации поликонденсации асфальтенов; порядок реакции первый или полуторный. С повышением температуры процесс образования кокса лимитируется стадией выделения асфальтенов из раствора. В малоароматизованных растворителях выделение асфальтенов из раствора идет по схеме:



В стационарном состоянии

$$k_1 [A]^2 = k_{-1} [A_x] + k_2 [A_x]$$

откуда

$$[A_x] = k_1 [A]^2 / (k_{-1} + k_2)$$

и скорость образования кокса, равная скорости выделения асфальтенов в осадок:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_2 [A_x] = k_1 k_2 [A]^2 / (k_{-1} + k_2)$$

Коксообразование поконцентрации асфальтенов в растворе — реакция второго порядка. Энергия активации в этом случае близка к нулю, так как  $k_1$  является, по существу, константой скорости диффузии ( $E_1 \approx 20$  кДж·моль<sup>-1</sup>),  $k_2$  — константа скорости выделения ассоциатов из раствора — очень мало зависит от температуры ( $E_2 \approx 0$ ), а энергия активации  $E_{-1}$  распада ассоциатов асфальтенов на дискретные молекулы, определяемая силами Ван-дер-Ваальса между молекулами асфальтенов (точнее, разностью энергии взаимодействия молекул асфальтенов между собой и молекулами растворителя), также невелика (8—20 кДж·моль<sup>-1</sup>). При дальнейшем повышении температуры растворяющая способность растворителя по отношению к асфальтенам понижается настолько, что асфальтены с большой скоростью выделяются из раствора в виде микрокапель второй жидкой фазы и образование кокса происходит в основном в результате закоксовывания этих микрокапель. Если слияние микрокапель происходит с большей скоростью, чем их закоксовывание, то образуются макросферические частицы кокса. В этом случае лимитирующей стадией снова становится собственно реакция поликонденсации асфальтенов. Температурные границы перехода из одной области процесса в другую определяются свойствами как растворителя, так и асфальтенов, и в различных случаях, конечно, различны.

В хороших растворителях асфальтены выделяются из раствора только в результате его застудневания. При этом, с макроскопической точки зрения, имеется одна фаза, но микроскопически фазы две—каждая молекула асфальтенов в структуре студня соприкасается с другими, а молекулы растворителя находятся в порах трехмерной структуры студня. В этом случае поверхность раздела фаз очень велика, но она имеется, и, так как молекулы асфальтенов непосредственно соприкасаются между собой, имеется возможность развития цепной реакции без обрыва на молекулах растворителя. Образующийся в этом случае на ранних стадиях кокс имеет весьма пористую структуру, по-видимому, воспроизводящую

**ТАБЛИЦА 4.1.** Выход кокса при крекинге при 410 °С в течение 1 ч в автоклаве

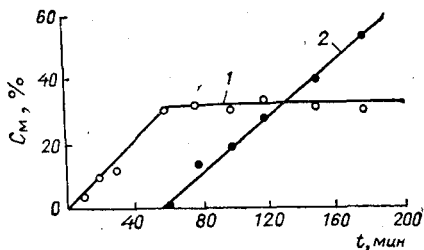
Начальное содержание асфальтенов, %	Массовый выход кокса, % (на асфальтены)	
	из битума деасфальтизации в растворе трансформаторного масла	из крекинг-остатка термического крекинга в растворе антраценового масла
10	0	Следы
20	0	»
30	0	»
40	0	»
50	0	»
55	34,8	»
60	—	6,1
70	—	41,2

структуру студня. В случае хороших растворителей наблюдается пороговая концентрация асфальтенов, ниже которой коксообразование не происходит (табл. 4.1); эта пороговая концентрация соответствует концентрации, при которой образуется студень. Чем более ароматизован растворитель, тем выше пороговая концентрация.

В условиях промышленных процессов в результате химических реакций и влияния физических параметров их протекания изменяются как концентрация асфальтенов в растворе, так и свойства растворителя, что приводит к сложному влиянию условий процесса на образование кокса. Ниже перечислены основные случаи.

1. Высококипящие остатки нефти подвергаются термическому разложению при невысоком давлении, и продукты крекинга, переходящие в газовую фазу, покидают реакционную зону. Эти условия соответствуют процессам коксования. На рис. 4.2 приведены результаты термического разложения остаточных нефтяных смол при атмосферном давлении в токе инертного газа. При разложении смол в результате образования асфальтенов и удаления летучих продуктов реакции происходит накопление асфальтенов в остатке крекинга. Так как образование асфальтенов и летучих продуктов происходит по реакции первого порядка, зависимость

Рис. 4.2. Зависимость массового содержания ( $C_m$ ) асфальтенов (1) и кокса (2) от времени разложения смол при 400 °С.



концентрации асфальтенов в остатке крекинга от времени реакции описывается прямой. При достижении пороговой концентрации асфальтенов в остатке, при которой раствор асфальтенов в смолах и тяжелых маслах (продукт разложения смол) застывает, начинается образование кокса. Накопление кокса с учетом стехиометрии реакции происходит с той же скоростью, с какой обра-

асфальтены  $\rightarrow$  кокс + летучие продукты (выход кокса  $\approx$  80 %)

зуются асфальтены, т. е. коксообразование лимитируется сохранением структуры студня. Образующийся кокс представляет собой пористую губчатую массу, соответствующую по структуре студню.

Так как при невысоком давлении относительно легкие продукты разложения переходят в газовую фазу и их газофазные реакции не приводят к образованию асфальтенов, кокс образуется только в результате конденсации наиболее тяжелых компонентов исходного сырья. Поэтому концентрирование сырья отгонкой относительно легких фракций не снижает выход кокса из исходного сырья (табл. 4.2). Выход кокса из сырья тем выше, чем больше содержание в нем асфальтенов и продуктов, образующих асфальтены при термическом разложении сырья.

2. Нефтепродукты подвергаются крекингу при высоком давлении, и в реакционной зоне сосуществуют жидкая и газовая фазы. Выделение кокса происходит только из жидкой фазы. Однако под высоким давлением состав газовой фазы и давление, под которым она находится, существенно влияют на состав жидкой фазы и, следовательно, на образование кокса.

При высоких давлениях роль реакций конденсации в газовой фазе приближается к роли их в жидкости. Повышение давления интенсифицирует образование при газофазных реакциях тяжелых продуктов конденсации, способных переходить в жидкую фазу и в ходе дальнейшего крекинга образующих асфальтены и затем кокс. С другой стороны, давление сильно влияет на состав жидкой и газовой фаз. Повышение давления обогащает жидкую фазу

ТАБЛИЦА 4.2. Выход остатков коксования сырья различного фракционного состава (по данным Б. К. Америка, Я. А. Ботникова и др.)

Время коксования, мин	Массовый выход при коксовании остатков, % (на остаток 350 °С)		
	350 °С	450 °С	500 °С
0	100,0	63,0	53,0
1	45,0	43,5	39,0
2	32,0	31,0	30,0
3	25,5	25,0	25,0
5	20,0	20,5	20,0
10	15,5	15,5	15,0

легкими продуктами, что понижает растворимость в ней асфальтенов. Одновременно при возрастании давления выше критического для углеводородов, находящихся в газовой фазе (составляющего для алканов, циклоалканов, алкенов и аренов  $C_1 - C_{11}$  от 2 до 5 МПа), в ней растворяются тяжелые углеводороды и в тем большей степени, чем выше давление. Поэтому в зависимости от температуры и состава находящихся в реакционной зоне продуктов повышение давления может и облегчать, и утяжелять состав жидкой фазы и соответственно понижать или повышать растворимость в ней асфальтенов. Обычно давление в термических процессах не превышает 5 МПа, эффект растворения жидких продуктов в газе в этом случае несуществен. Повышение давления облегчает

**ТАБЛИЦА 4.3. Результаты крекинга остатков ромашкинской нефти при 450 °С в течение 10 ч (по данным С. Р. Сергиенко)**

Исходный продукт	Массовое содержание, %		Массовый выход, % (на сырье)	
	смол	асфальтенов	газа	кокса
Остаток нефти				
выше 200 °С	14,4	5,4	45,0	6,6
выше 325 °С	19,7	8,4	23,3	1,4

состав жидкой фазы, в результате растворимость асфальтенов в ней ухудшается.

В ходе термического разложения исходного сырья жидкая фаза обогащается асфальтенами. Если при этом асфальтены растворены в хорошем растворителе, то пока концентрация асфальтенов не достигает пороговой, коксообразование не происходит. Облегчение фракционного состава остатков нефти, подвергающихся термической переработке, несмотря на снижение концентрации в исходном сырье асфальтенов в результате обогащения жидкой фазы относительно легкими малоароматизованными фракциями, может привести к тому, что жидкая фаза становится *плохим* растворителем асфальтенов; в результате происходит быстрое коксообразование (табл. 4.3).

Повышение температуры при данном давлении утяжеляет состав жидкой фазы, но одновременно для данного растворителя снижает растворимость асфальтенов. Для тяжелых остатков нефти, содержащих много полициклических аренов и смол, являющихся хорошими растворителями асфальтенов, повышение температуры примерно до 500 °С не переводит их в *плохие*, и коксообразование при концентрации ниже пороговой не происходит. Если же сырье малоароматизованное, содержит много алканов, то повышение температуры приводит к выделению асфальтенов из раствора и образуется кокс.

Увеличение глубины реакции при заданных температуре и давлении приводит к накоплению в жидкой фазе асфальтенов и в за-



висимости от состава исходного сырья и условий процесса — к достижению пороговой концентрации асфальтенов или к достижению жидкой фазой состава, соответствующего плохой растворимости в ней асфальтенов. При уменьшении глубины крекинга в обоих случаях коксообразование не происходит.

#### **4.3. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ ПРИ НАЛИЧИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

##### **4.3.1. Замедленное коксование**

Процесс замедленного коксования (коксования в необогреваемых камерах) служит для получения из тяжелых остатков переработки нефти нефтяного кокса и широкой бензино-керосино-газойлевой фракции. Нагретое в печи сырье (смесь исходного сырья с рециркулирующей тяжелой газойлевой фракцией) поступает в пустотелый цилиндр — коксовую камеру. Продукты распада исходного сырья отводятся сверху камеры на ректификацию, а в камере накапливаются тяжелые жидкие остатки разложения сырья. При достижении пороговой концентрации асфальтенов в камере образуется коксовая масса. Время пребывания в камере различно для газовой и жидкой фаз. Компоненты газовой (паровой) фазы покидают зону высоких температур быстро, компоненты жидкой фазы находятся в камере практически до полного разложения на газофазные продукты и кокс.

**Температура.** Влияние температуры на ход и результаты медленного коксования многообразно. В частности, при повышении температуры в камере количество продуктов, остающихся в жидкой фазе и подвергающихся полному разложению, уменьшается и выход кокса снижается.

Начиная с некоторой температуры, тем более низкой, чем менее ароматизовано сырье, и обычно большей 500 °С, наиболее ароматизованные асфальтены выделяются из раствора в смолах и маслах в виде капель второй жидкой фазы и наблюдается образование сферических частиц кокса. Чрезмерная глубина разложения сырья в печи, растущая с повышением температуры, может приводить для относительно малоароматизованного сырья, например гудронов высокопарафинистых нефтей, к закоксовыванию змеевика печи.

Одной из наибольших трудностей при эксплуатации установок замедленного коксования является вспенивание (вспучивание) продукта в коксовой камере и переброс его вследствие этого в ректификационную колонну. Продукт в коксовой камере, концентрация асфальтенов в котором достигает пороговой, — студень с высокой вязкостью. При прохождении паров и газов слой жидкого высоковязкого продукта вспенивается, высота пенного слоя тем выше, чем больше поток газовой фазы. Конденсация асфальтенов до кокса, начинающаяся при застудневании раствора асфальтенов, происходит с большим газовыделением; происходит интенсивное

вспенивание (вспучивание) пластичной массы студня, высота его слоя увеличивается в 3—8 раз. Повышение температуры в камере снижает вязкость коксуемого продукта, и вспучивание уменьшается. Кроме того, при этом сокращается период накопления асфальтенов в жидкой фазе до достижения пороговой концентрации коксуобразования, снижается срок заполнения камеры коксом и увеличивается деструкция первично образующегося кокса (прокалка), что уменьшает содержание в коксе продуктов, выделяющихся при его прокаливании (*летучих*).

Повышение температуры в камере ограничено закоксуыванием труб печи, для различных видов сырья температура на выходе из печи не может быть выше 505—515°C, что сильно снижает гибкость процесса замедленного коксования. Температура в камере ниже вследствие затрат тепла главным образом на крекинг и испарение продуктов крекинга и обычно составляет 420—450°C. Реакциями в газовой фазе в первом приближении можно пренебречь, так как их продолжительность мала. В жидкой фазе при температуре коксования распад радикалов алкильного типа и их стабилизация идут с соотношением скоростей порядка

$$\frac{10^{14}e^{-15000/T}}{10^{11}e^{-6500/T} \cdot 10^{-3}} = 10^6 e^{-9000/T}$$

при 700 К — 2,5. Первичные относительно легкие продукты распада переходят в газовую фазу. В результате бензиновые фракции процесса коксования содержат много алкенов.

**Давление в коксовой камере.** Этот параметр вместе с температурой определяет долю сырья, остающегося в жидкой фазе, и в результате влияет на выход кокса. Обычно давление в камере порядка 0,2—0,3 МПа и изменение его незначительно. Более важно давление в змеевике печи, определяемое ее схемой. При высоком давлении для малоароматизованного сырья возможно в результате накопления в жидкой фазе относительно легких продуктов крекинга выделение асфальтенов из раствора и закоксуывание вследствие этого труб печи. Снижение давления при применении многопоточных печей в результате перехода легких продуктов в газовую фазу утяжеляет состав жидкой фазы в печном змеевике и уменьшает опасность его закоксуывания.

**Качество сырья.** Этот параметр влияет на выходы продуктов, их качество и ход технологического процесса. Выход кокса тем выше, чем больше в сырье асфальтенов и выше его ароматизованность. Для сырья данной химической природы выход кокса увеличивается с увеличением глубины отбора дистиллятов. Одновременно растет выход газа и бензина. Определяется это тем, что доля сырья, подвергающегося глубокому распаду в жидкой фазе, с утяжелением фракционного состава растет; при этом снижается доля сырья, переходящего в газовую фазу и подвергающегося крекингу в очень малой степени.

Повышение ароматизованности сырья существенно влияет на качество образующегося кокса. Чем выше ароматизованность жид-

кого продукта в коксовой камере, тем выше пороговая концентрация асфальтенов, при которой раствор застудивает и начинается коксообразование, и меньше газовыделение при поликонденсации асфальтенов (благодаря большей ароматизованности последних); в результате пористость кокса уменьшается. При меньшем газовыделении высота вспененного слоя в коксовой камере снижается, и предельная высота, до которой может быть заполнена коксом камера без опасности переброса в колонну, повышается. Содержание в сырье асфальтенов и асфальтенообразующих компонентов определяет время начала коксообразования. Чем меньше асфальтенов в сырье и ниже скорость их накопления при крекинге, тем больше период до начала коксообразования.

Высококачественный кокс может быть получен из дистиллятного высокоароматизованного сырья. В коксе, полученном из остаточного сырья, содержится много гетероатомных элементов, особенно серы, так как в асфальтенах и смолах нефти концентрируются сера-, азот- и кислород- и металлоорганические соединения.

Большие затруднения возникают при коксовании высокопарафинистых остатков нефти. Алканы очень плохо растворяют асфальтены, поэтому при нагреве сырья в печи с повышением температуры змеевик быстро закоксовывается. Кроме того, в условиях коксования алканы подвергаются только эндотермичным реакциям крекинга, и эндотермичность суммарного процесса с увеличением концентрации в сырье алканов возрастает. Асфальтены высокопарафинистых остатков также относительно малоароматизованы, при их разложении выделяется много газообразных продуктов, что увеличивает высоту вспененного слоя в камере; образуется высокопористый кокс.

Поэтому при работе на высокопарафинистом сырье необходимы специальные меры, обеспечивающие достаточно длительную работу змеевика печи: повышенная кратность циркуляции тяжелых газойлевых фракций коксования; повышенный расход турбулизатора в печном змеевике. Рециркуляция тяжелых ароматизованных фракций коксования повышает ароматизованность сырья, поступающего в печь. Турбулизатор (водяной пар) препятствует осаждению асфальтенов, выделяющихся из раствора, на стенки печных труб.

Для уменьшения вспенивания в коксовой камере применяют введение в сырье специальных добавок. Кремнийорганические жидкости, добавляемые в небольших (менее 0,001 %) количествах, эффективно снижают высоту вспененного слоя в коксовой камере.

#### **4.3.2. Коксование в слое теплоносителя**

Процессы коксования в слое теплоносителя имеют существенное преимущество перед процессом замедленного коксования: сырье до заданной температуры нагревается при контактировании с частицами теплоносителя — обычно кокса. Температурный уровень процесса может быть в этом случае значительно выше. При-

меняют псевдооживленный слой коксовых частиц (коксование в кипящем слое) и движущийся слой гранулированного (размер частиц 5—10 мм) кокса (контактное коксование). Механизм образования кокса в этих процессах такой же, как и при замедленном коксовании. Отличие состоит в том, что жидкое сырье распределяется по широкоразвитой поверхности теплоносителя. Это приводит к резкому увеличению поверхности раздела жидкость—газ и в результате — к ускоренному переходу продуктов распада исходного сырья в газовую фазу. Повышенные (относительно замедленного коксования) температуры деструкции сырья и значительно более благоприятные условия испарения продуктов реакции приводят к снижению выхода кокса и соответствующему увеличению выхода газообразных и жидких продуктов разложения.

Температура жидкой фазы, распределенной на поверхности теплоносителя, изменяется во времени от температуры ввода сырья (обычно 350—500 °С) до заданной, определяемой температурами ввода в реактор сырья, теплоносителя и соотношением теплоноситель : сырье. Так как скорость нагрева сырья пропорциональна поверхности теплоносителя, высокотемпературное коксование с высоким выходом низших алкенов целесообразно проводить в псевдооживленном слое: увеличение скорости нагрева повышает среднюю температуру разложения сырья и в результате — выход легких продуктов.

При коксовании в слое теплоносителя соотношение теплоноситель : сырье для данных сырья и условий процесса должно с целью предотвращения срачивания образующимся коксом частиц теплоносителя превышать некоторое минимально допустимое значение. На различных установках применяют соотношение теплоноситель : сырье = 6 ÷ 15. На установках контактного коксования минимально допустимое соотношение теплоноситель : сырье (кратность циркуляции теплоносителя) выше, чем при коксовании в кипящем слое, так как удельная поверхность — суммарная поверхность частиц, масса которых равна единице, — значительно ниже. При прочих равных условиях средняя толщина слоя коксующегося сырья на поверхности частиц теплоносителя меньшей удельной поверхности больше; слипание и последующее сращение при коксовании частиц теплоносителя более вероятны.

### 4.3.3. Термический крекинг

Термический крекинг тяжелых остатков переработки нефти проводится с целью получения компонента автомобильного бензина\*, высокоароматизованного газойля — сырья для производства сажи и для снижения вязкости топочного мазута.

Основные технологические трудности в проведении процесса связаны с отложением кокса в трубах печей. Так как кокс имеет низкий коэффициент теплопередачи, для достижения заданной

---

\* В настоящее время этот процесс устарел.

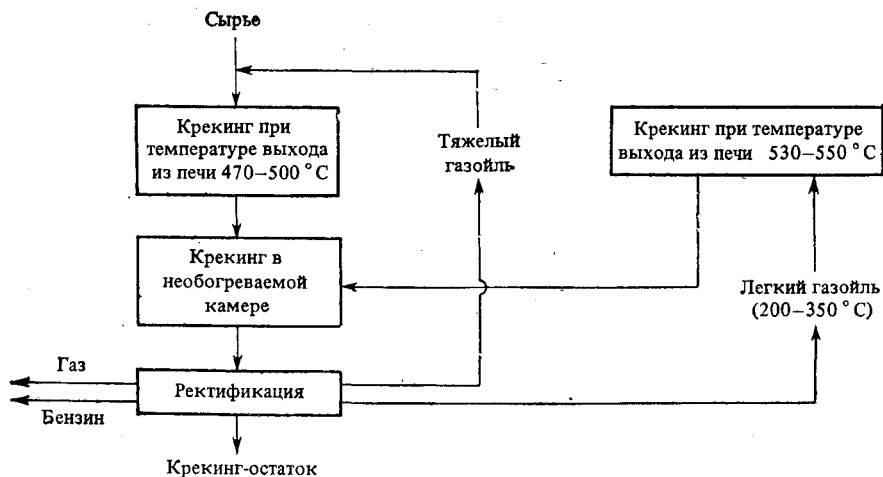


Рис. 4.3. Схема процесса термического крекинга.

температуры выхода продуктов из печи при отложении кокса повышается температура стенки трубы, что ускоряет разрушение металла. Кроме того, отложения кокса уменьшают сечение трубы, в результате повышается гидравлическое сопротивление змеевика печи.

Термический крекинг мазутов и полугудронов, когда основным целевым продуктом является бензин, проводится по схеме, приведенной на рис. 4.3.

Фракция 200—350 °С подвергается крекингу в газовой фазе, жидкая фаза в реакционных трубах отсутствует, так как температура для этой фракции выше критической\*. Поэтому в трубах печи легкого сырья (если в сырье не попадают тяжелые остаточные фракции) выделяется только пироуглерод, образование кокса не происходит (в практике этот пироуглерод также называют коксом).

В реакционных трубах печи тяжелого сырья сосуществуют жидкая и газовая фазы. В большей части реакционного змеевика давление несколько выше критического для продуктов, находящихся в газовой фазе: 5—5,5 МПа на входе в печь и 2,2—2,8 МПа на выходе из печи. Поэтому в газовой фазе растворяются наиболее легкие фракции, что повышает растворяющую способность жидкой фазы относительно асфальтенов. Концентрация асфальтенов в жидкости увеличивается с углублением крекинга и увеличением соотношения газовая фаза : жидкая фаза. В результате об-

\* Критическая температура нефтяной фракции может быть приближенно оценена по формуле:

$$t_{кр} = 1,05t_{ср} + 160$$

Для легкого газойля термического крекинга  $t_{ср} = 250-270\text{ °C}$  и  $t_{кр} = 425-445\text{ °C}$ .

легчения фракционного состава тяжелого сырья (в печи, называемой также *печью легкого крекинга*) и углубления крекинга (например, в результате снижения производительности печи по сырью, что соответственно увеличивает продолжительность крекинга) концентрация асфальтенов в жидкой фазе может повыситься до пороговой; в этом случае трубы печи закоксовываются очень быстро.

С утяжелением сырья образование легких фракций снижается, содержание жидкой фазы в реакционной зоне увеличивается и пороговая концентрация асфальтенов может достигаться только при очень большой глубине крекинга. Чтобы установка термического крекинга работала нормально, глубина крекинга в печи тяжелого сырья должна быть ниже той, при которой достигается пороговая концентрация асфальтенов в жидкой фазе. При этом условия кокс практически не образуется, а стенки труб печи медленно покрываются слоем пироуглерода, образующегося так же, как и из газовой фазы. Если нарушений технологического режима нет, то отложения пироуглерода соответствуют массовому выходу его  $\approx 0,001\%$  (на сырье) для печи легкого сырья и  $0,0005\%$  для печи тяжелого сырья.

Роль необогреваемой реакционной камеры при крекинге на бензин состоит в том, что продукты из печи тяжелого сырья дополнительно крекируются под действием тепла продуктов печи легкого сырья (температура верха реакционной камеры  $\approx 500$ , а низа  $460-470^\circ\text{C}$ ). В реакционной камере выход продуктов, находящихся в жидкой фазе, несколько увеличивается, что позволяет углубить крекинг, не достигая пороговой концентрации асфальтенов в жидкой фазе; в результате крекинга в реакционной камере образуется  $20-30\%$  от суммарного выхода бензина.

Относительно высокие давления, применяемые при крекинге на бензин, вызваны стремлением уменьшить реакционный объем, необходимый для крекинга в печи легкого сырья, и выход газа.

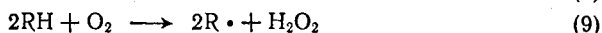
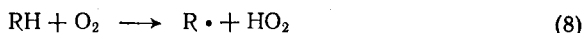
При крекинге тяжелых остатков переработки нефти с целью снижения их вязкости выход легких фракций мал, и повторный крекинг легкого газойля не проводят. В этом случае давление в реакционном змеевике целесообразно снизить.

#### 4.3.4. Производство окисленных битумов

Битумы — высококонцентрированные растворы асфальтенов в тяжелых маслах и смолах. Свойства битумов определяются соотношением компонентов (масла:смолы:асфальтены) и их физико-химическими свойствами. Сырьем производства битумов являются тяжелые нефтяные остатки с высоким содержанием смол и асфальтенов. Цель технологии производства окисленных битумов заключается в повышении содержания асфальтенов в нефтяном остатке до концентрации, обеспечивающей необходимые свойства битума. Она состоит в осуществлении контакта нефтяных остатков с воздухом при  $230-300^\circ\text{C}$ , подаче на 1 т битума  $0,8-1,5\text{ м}^3/\text{мин}$  воздуха и продолжительности контакта до 12 ч. При

этом в результате образования асфальтенов происходит снижение содержания масел и, в меньшей степени, смол; масла обогащаются в результате конденсации аренов алкано-циклоалканами. Большая часть реагирующего кислорода выделяется в виде воды, значительная часть — в виде углекислого газа, образуется некоторое количество летучих при условиях окисления и уносимых воздухом кислородсодержащих органических соединений: фенолов, кислот, спиртов, альдегидов и кетонов. Только незначительная часть кислорода остается в битуме, содержание кислорода в битуме обычно меньше, чем в исходном сырье. Основное количество кислорода, связанного в битуме, находится в нем в виде сложных эфиров, гидроксильных, карбоксильных и карбонильных групп.

**Механизм процесса.** Производство окисленных битумов является процессом термоконденсации, инициируемой кислородом. При температурах получения окисленных битумов термические реакции содержащихся в нефтяных остатках веществ в отсутствие кислорода происходят со столь малой скоростью, что с точки зрения химической технологии они не происходят вообще. Обусловлено это чрезвычайно малой скоростью генерации радикалов. Введение кислорода резко облегчает образование радикалов. В условиях жидкофазного процесса образование радикалов при реакциях кислорода с углеводородами идет по реакциям



**Тепловой эффект  $q_1$**  (в кДж·моль<sup>-1</sup>) реакции (8) равен:

$$q_1 = E_{DH-O_2} - E_{DR-H} = 197 - E_{DR-H}$$

Для слабых связей С—Н типа  $AgCH(R)-H$   $E_{DR-H} \approx 325$  кДж×× моль<sup>-1</sup> и  $q_1 \approx -130$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а для связей типа  $(Ag)_2CH-H$   $g_1$  снижается до  $\approx 70$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

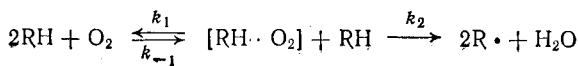
Энергия активации реакций типа (8) равна их тепловому эффекту или незначительно выше за счет клеточного эффекта и при низких температурах они значительно быстрее распада на радикалы углеводородных молекул, так как энергия активации реакций типа (8) по крайней мере на 100 кДж·моль<sup>-1</sup> меньше.

Для реакций типа (9) тепловой эффект  $q_2$  (в кДж·моль<sup>-1</sup>), равен:

$$q_2 = q_{2H+O_2=H_2O_2} - 2E_{DR-H} = 577 - 2E_{DR-H}$$

При  $E_{DR-H} = 325$  кДж·моль<sup>-1</sup>  $q_2 \approx 75$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Тримолекулярная реакция (9), по-видимому, осуществляется в результате образования промежуточных комплексов кислорода с углеводородом по схеме:



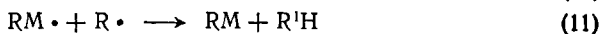
При  $k_2 \ll k_1$  и  $k_{-1}$  скорость образования радикалов по этой схеме будет

$$w = k_1 k_2 / k_{-1} [RH]^2 [O_2]$$

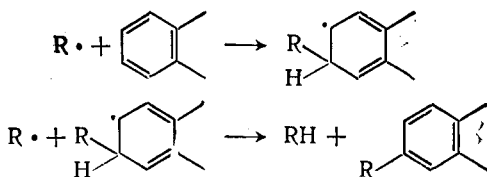
а энергия активации  $E_1 + E_2 - E_{-1} = E_2 - Q_1$ .

Экспериментально для образования радикалов из углеводов по реакции типа (9) найдены энергии активации 80—100 кДж·моль<sup>-1</sup>. Для структур, содержащих ароматические кольца, образование радикалов по реакции типа (9), по-видимому, идет с большей скоростью, чем по реакции (8).

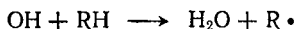
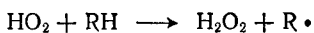
Независимо от того, по какой реакции образуются радикалы R•, они образуются за счет отрыва кислородом атома водорода по слабейшим связям C—H и образующиеся радикалы R• — малоактивные радикалы бензильного типа. При низких температурах получения битума эти радикалы вступают в реакции присоединения по  $\pi$ -связям со скоростью, много большей скорости реакций распада, проходящих со значительно более высокой энергией активации. В результате при реакциях типа



например:



и при рекомбинации радикалов  $2R \cdot \longrightarrow RR$  происходит конденсация молекул сырья. Реакции



приводят к выделению кислорода в виде воды.

Хотя присоединение к радикалу кислорода

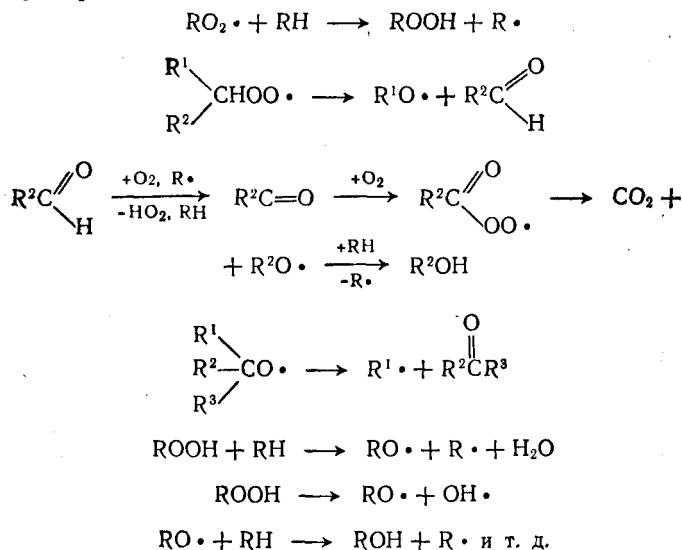


проходит с большой скоростью и близкой нулю энергией активации, в условиях получения битума эта реакция идет в небольшой степени ввиду малой концентрации кислорода. Концентрация сырья RH составляет  $10^{21}$  моль·см<sup>-3</sup>, концентрация кислорода в воздухе  $10^{18}$  моль·см<sup>-3</sup>, а в битумной фазе она по крайней мере на три порядка меньше и

$$\frac{w_{10}}{w_{12}} = \frac{k_{10} [M]}{k_{12} [O_2]} \geq \frac{k_{10}}{k_{12}} \cdot 10^6$$



Этот путь реакции дает органические продукты окисления и диоксид углерода:



**Основные факторы процесса.** Контакт сырья с воздухом. Контакт сырья с воздухом определяет скорость диффузии молекул кислорода в фазу сырья, и, в результате, скорость процесса. Продолжительность получения битума с заданными свойствами при прочих равных условиях тем меньше, чем лучше организован контакт сырья с воздухом.

**Температура.** Температура влияет на скорость процесса не только вследствие обычного ускорения реакций, идущих с энергией активации, с повышением температуры, но и в результате снижения с повышением температуры вязкости сырья, что улучшает контакт сырья с воздухом. Степень ускорения процесса при повышении температуры тем меньше, чем последняя выше, а вероятность распада радикалов с ростом температуры повышается, в результате возрастает выход легких продуктов разложения (*отгон*).

Возрастающее отщепление алкильных заместителей приводит к увеличению содержания углерода в ареновых кольцах, что повышает температуру размягчения битума, температуру его хрупкости, снижает пенетрацию битума при данной температуре его размягчения.

**Давление.** Повышение давления ускоряет диффузию кислорода в фазу сырья и в результате сам процесс. На современных установках давление не превышает 0,3 МПа.

**Сырье.** Чем больше в сырье концентрация смол и асфальтенов, тем менее глубокая термоконденсация требуется для получения битума с заданными свойствами. Алканы и циклоалканы

вовлекаются в конденсацию вследствие большей прочности связей С—Н, чем в алкилареновых структурах, со значительно меньшей скоростью и бóльшим выходом продуктов разложения. Алканы, содержащиеся в битуме, искажают строение дисперсной фазы битума, образуемой асфальтенами, свойства битума при этом ухудшаются. Условия и возможности получения битума с данными свойствами из данного сырья могут быть определены в настоящее время только эмпирически, так как сколько-нибудь четкие количественные закономерности, связывающие состав сырья со свойствами битума и условиями его получения неизвестны.

## II. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

### 5. ОСНОВЫ ТЕХНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

#### 5.1. КАТАЛИЗАТОРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

*Катализатором* называют вещество, многократно вступающее в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, не участвующее в стехиометрическом уравнении реакции, не изменяющее термодинамическое равновесие, но увеличивающее скорость его достижения, т. е. скорость реакции. То, что катализатор не участвует в стехиометрическом уравнении реакции, не означает неизменности его состава и свойств. Под влиянием реагентов, примесей к реагентам, основных и побочных продуктов реакции, температуры катализатор всегда претерпевает физико-химические изменения. До момента, когда в результате медленных изменений свойства катализатора начинают существенно отличаться от начальных, продукты реакции образуются в количествах, в 1000 раз и более превосходящих количества катализатора. Иногда в результате взаимодействия с одним из продуктов реакции свойства катализатора изменяются очень быстро, но при удалении этого продукта он восстанавливает свои первоначальные свойства — регенерируется.

Катализатор не влияет на термодинамическое равновесие реакции, если можно пренебречь изменением энергии Гиббса в результате образования стабильных продуктов взаимодействия реагентов или продуктов реакции с катализатором. Если же в ходе каталитической реакции помимо продуктов, получаемых в отсутствие катализатора, образуются продукты взаимодействия реагентов или продуктов реакции с катализатором, то  $\Delta G$  каталитической реакции отличаются от некаталитической. Обычно изменением  $\Delta G$  реакции под влиянием катализатора можно пренебречь, так как образование продуктов побочной реакции с катализатором очень мало относительно образования основных продуктов реакции.

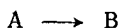
Равенство изменения энергии Гиббса при реакции в присутствии катализатора и без него означает, что катализатор в одинаковой степени ускоряет и прямую, и обратную реакции. Если реакция проводится в условиях, близких к равновесным, то данный катализатор можно, следовательно, применять для ускорения как прямой, так и обратной реакции (например, гидрирования и дегидрирования). Если же катализатор применяется для ускорения реакции, протекающей с большим снижением энергии Гиббса и  $K \gg 1$ , то проведение обратной реакции требует большего изменения температуры. При температуре возможного проведения об-

ратной реакции, т. е. при  $K \ll 1$ , катализатор может оказаться неактивным, т. е. реакция будет протекать очень медленно. Это отнюдь не противоречит тому, что в данных условиях катализатор ускоряет прямую и обратную реакции в одинаковой степени.

Многие реакции чисто термически, без катализатора, не осуществляются вообще, например, изомеризация алканов. Однако термодинамически эти реакции возможны, и применение катализатора позволяет осуществить их. Катализатор воздействует на реакцию в результате промежуточного химического взаимодействия с реагирующими веществами, которое открывает новый, невозможный без катализатора путь реакции, состоящий, как правило, из большего числа элементарных стадий, чем в отсутствие катализатора.

### 5.1.1. Энергия активации каталитической реакции

Пусть протекает мономолекулярная реакция



Скорость некаталитической реакции в газовой фазе равна:

$$\omega_{\text{терм}} = k_0 e^{-E_{\text{терм}}/RT} [A]$$

Предэкспоненциальный множитель мономолекулярных реакций обычно не бывает меньше  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . При атмосферном давлении:

$$\omega_{\text{терм}} \approx 10^{13} e^{-E_{\text{терм}}/RT} \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$$

При проведении этой реакции на твердом катализаторе максимальное значение предэкспоненциального множителя не может превышать удельного числа соударений молекул с поверхностью, имеющего при обычных условиях порядок  $10^5 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; максимальная скорость  $\omega_{\text{кат}}$  (в  $\text{см}^{-3} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$ ) при атмосферном давлении не может быть больше:

$$\omega_{\text{кат}} = 10^5 e^{-E_{\text{кат}}/RT} \cdot 10^{-5} S$$

где  $S$  — поверхность катализатора в  $1 \text{ см}^3$  объема.

Если  $S = 1 \text{ см}^2 \cdot \text{см}^{-3}$ , то:

$$\omega_{\text{кат}}/\omega_{\text{терм}} \leq 10^{-8} e^{(E_{\text{терм}} - E_{\text{кат}})/RT}$$

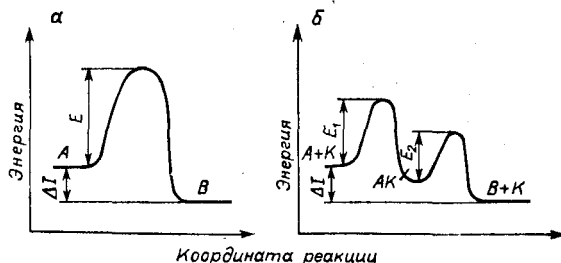
Если даже  $S = 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{см}^{-3}$ , то все-таки

$$\omega_{\text{кат}}/\omega_{\text{терм}} \leq 10^{-2} e^{(E_{\text{терм}} - E_{\text{кат}})/RT}$$

Чтобы каталитическая реакция осуществлялась, энергия активации ее должна быть ниже, чем некаталитической ( $E_{\text{кат}} < E_{\text{терм}}$ ). Таким образом, энергия активации каталитической реакции всегда меньше энергии активации той же реакции, протекающей без катализатора, т. е. термической; в этом необходимое условие катализа.

Рис. 5.1. Зависимость энергии от пути реакции:

*a* — некаталитической; *б* — каталитической;  $\Delta T$  — тепловой эффект реакции;  $E$  — энергия активации некаталитической реакции;  $E_1, E_2$  — энергия активации стадий каталитической реакции.



Снижение энергии активации в присутствии катализатора объясняется тем, что элементарная реакция становится сложной, причем энергия активации любой стадии каталитической реакции меньше энергии активации некаталитической реакции (рис. 5.1), или же тем, что сложная реакция в присутствии катализатора протекает по другому пути.

### 5.1.2. Классификация каталитических реакций и катализаторов

По характеру химического взаимодействия катализатора с реагирующими веществами и промежуточных продуктов различают *кислотно-основные* и *окислительно-восстановительные* каталитические реакции и соответственно — катализаторы. В кислотно-основных реакциях промежуточные активные частицы — ионы, и катализатор инициирует их образование в результате передачи протонов от катализатора к реагенту или от реагента к катализатору. Катализаторами в этом случае являются кислоты (*кислотный катализ*) и основания (*основной катализ*).

В окислительно-восстановительных реакциях промежуточные активные частицы — радикалоподобные нейтральные образования, связанные с активными центрами катализатора гомеоплярными связями, и каталитическое воздействие связано с переходом электрона от молекулы катализатора к молекуле реагента и обратно. Эти реакции катализируются металлами и полупроводниками — оксидами, сульфидами и комплексными соединениями. Активными центрами этих катализаторов служат обычно неполностью координированные атомы или катионы переходных металлов, у которых имеется незаполненная *d*-орбиталь. Эта орбиталь образует координационные связи с молекулами, являющимися донорами пары электронов. С молекулами, имеющими незанятые орбитали, такие активные центры образуют  $\pi$ -связь. *d*-Орбиталь с неспаренным электроном действует как свободная валентность в значительной степени подобно свободному радикалу.

В *координационно-комплексном катализе* при образовании комплекса реагента с катализатором происходит поляризация или ионизация реагирующей связи за счет поля иона металла — комплексообразователя. Координационно-комплексные катализаторы

могут катализировать реакции как кислотно-основного, так и окислительно-восстановительного типа.

Сульфиды и оксиды металлов, как правило, обладают и окислительно-восстановительной, и кислотно-основной активностью, т. е. являются бифункциональными катализаторами. Многие промышленные катализаторы бифункциональны, так как окислительно-восстановительный катализатор наносят на носитель, являющийся кислотным катализатором.

Каталитические реакции, осуществляемые в нефтеперерабатывающей промышленности, относятся как к окислительно-восстановительным (гидрогенизация и дегидрогенизация), так и к кислотным (каталитический крекинг, алкилирование изобутана бутенами, полимеризация алкенов). Широко применяется *бифункциональный катализ* (изомеризация алканов, риформинг, гидрокрекинг). Катализ основаниями в нефтеперерабатывающей промышленности не применяется.

### 5.1.3. Гомогенный и гетерогенный катализ

Если реагенты и катализатор находятся в одной фазе (газовая смесь или раствор), то осуществляется *гомогенный катализ*. Если реагенты (газ или жидкость) плохо растворимы в жидком катализаторе или жидкий катализатор плохо растворим в жидких реагентах и имеются две фазы, то, хотя реакция осуществляется гомогенно, в одной из соприкасающихся фаз, она является *гетерофазной*. При определенных условиях кинетика такой реакции определяется массообменом между фазами катализатора и реагентов. При гетерогенном катализе катализатор — твердое вещество, а реагенты — жидкие или газообразные вещества. Реакция в этом случае протекает на поверхности катализатора. Гетерогенный катализ распространен в нефтеперерабатывающей промышленности значительно шире, чем гомогенный.

### 5.1.4. Активность и селективность катализаторов

Одна и та же реакция может происходить в присутствии различных катализаторов. Скорость данной реакции в присутствии различных катализаторов характеризует их активность относительно этой реакции. В некоторых случаях изменение скорости реакции в зависимости от применяемого катализатора обусловлено в значительной степени изменением ее энергии активации. В других случаях при равенстве или близости энергий активации на разных катализаторах скорости реакций различаются на несколько порядков (табл. 5.1).

С изменением условий проведения каталитической реакции ее порядок, энергия активации и предэкспоненциальный множитель (если константа скорости может быть представлена в форме уравнения Аррениуса  $k = k_0 e^{-E/RT}$ ) могут сильно изменяться, поэтому активность различных катализаторов в данной реакции

**ТАБЛИЦА 5.1. Относительная активность катализаторов в реакции гидрирования этилена и энергии ее активации**

Катализатор	$k_{\text{отн}}$	$E_m'$ кДж·моль <sup>-1</sup>	Катализатор	$k_{\text{отн}}$	$E_m'$ кДж·моль <sup>-1</sup>
Cr	1	4,2	W	1	10,0
Ni	13	44,8	Pt	100	44,8
Rh	1800	44,8	Pd	1000	41,8
Ta	1	10,0			

можно сравнивать только непосредственно по скорости реакции в данных условиях.

В подавляющем большинстве случаев в присутствии данного катализатора помимо основной реакции протекает еще ряд параллельных и последовательных реакций, и исходные вещества превращаются в смесь различных продуктов. Доля прореагировавших исходных веществ, превращаемая в присутствии данного катализатора в желаемые продукты, характеризует его селективность. Селективность реакции на данном катализаторе изменяется с изменением условий ее проведения; это необходимо учитывать при сравнении селективности реакции на различных катализаторах.

### 5.1.5. Стабильность катализаторов

Важнейшим свойством катализатора является его способность сохранять активность во времени, характеризуемая *стабильностью*. Ею определяется расход катализатора в процессе.

При гомогенном катализе жидкий катализатор дезактивируется в процессе работы в результате накопления в нем продуктов, снижающих его концентрацию. Это происходит в результате физического и химического растворения в катализаторе примесей к сырью или побочных продуктов каталитической реакции.

Значительно многообразнее причины снижения активности твердых катализаторов. Под влиянием условий процесса твердые катализаторы претерпевают как физические, так и химические изменения. Физическим изменениям подвергаются макро- и микроструктуры катализатора. При длительном воздействии температуры, при которой катализатор работает, происходит рекристаллизация металлов, приводящая к уменьшению удельной поверхности катализатора или числа активных каталитических центров на единице его поверхности. Механические и термические воздействия на катализатор приводят к постепенному разрушению его частиц. В ряде случаев для повышения устойчивости катализатора к рекристаллизации в его состав вводят небольшие добавки веществ, не обладающих собственной каталитической активностью или имеющих относительно небольшую активность, но резко уменьшающих скорость рекристаллизации активного компонента катализатора.

Химические изменения катализатора в процессе его работы вызываются хемосорбцией на его поверхности примесей к сырью или продуктов разложения этих примесей. Происходящее при этом снижение активности катализатора может быть очень быстрым. Такое быстрое снижение активности называется *отравлением катализатора*, а примеси — *каталитическими ядами*. Если активность катализатора после удаления из сырья примеси, являющейся каталитическим ядом, через некоторое время восстанавливается, то отравление называется *обратимым*. Если активность катализатора при переработке сырья, не содержащего яда, не восстанавливается, то отравление является *необратимым*. Обратимость или необратимость отравления связана с прочностью хемосорбции яда на поверхности катализатора. Если молекулы сырья могут постепенно вытеснить яд с поверхности катализатора, то отравление обратимо.

Изменение свойств катализатора может быть связано и с постепенным отложением на его поверхности металлов и их соединений, содержащихся в качестве примесей в сырье и обладающих каталитической активностью в реакции, являющейся побочной для проводимого процесса.

При каталитической переработке углеводородов на поверхности катализатора с большей или меньшей скоростью накапливаются высокомолекулярные обедненные водородом продукты, называемые коксом. Отложения кокса, покрывая активную поверхность катализатора, прекращают доступ к ней молекул сырья. Удаление коксовых отложений с поверхности катализатора путем их газификации кислородом, диоксидом углерода или водяным паром приводит к восстановлению активности катализатора.

## **5.2. КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Реакция газофазных реагентов на твердом катализаторе складывается из следующих стадий: 1) диффузия реагентов из газового потока к внешней поверхности частиц катализатора (*внешняя диффузия*); 2) диффузия реагентов в поры катализатора (*внутренняя диффузия*); эта стадия, как и стадия 6, осуществляется только на пористом катализаторе; 3) адсорбция реагентов на поверхности катализатора; 4) химическая реакция на поверхности катализатора; 5) десорбция продуктов реакции; 6) диффузия продуктов реакции в порах катализатора; 7) диффузия продуктов реакции от внешней поверхности частиц катализатора в газовый поток.

При установившемся режиме скорости всех стадий равны. Обычно одна из стадий лимитирует скорость суммарного процесса. Лимитирует скорость процесса та стадия, скорость которой в данных условиях предельна и не может повыситься при повышении скорости остальных стадий. Скорость суммарного процесса равна скорости лимитирующей стадии. В зависимости от того, ка-



кая из стадий является лимитирующей, различают области протекания реакции: внешнедиффузионную, внутридиффузионную и т. д.

**Внешнедиффузионная область.** Скорость диффузии  $w$  из газового потока к поверхности описывается первым законом Фика:

$$w = \frac{D_m}{\delta_{\text{эф}}} S (C - c)$$

где  $D_m$  — коэффициент молекулярной диффузии;  $S$  — поверхность катализатора;  $C$  — концентрация реагента в газовом объеме;  $c$  — концентрация реагента на поверхности катализатора;  $\delta_{\text{эф}}$  — эффективная толщина пограничного слоя, через который идет диффузия.

На внешней поверхности этого слоя концентрация реагента равна концентрации его в газовом потоке и поддерживается в результате конвективной диффузии.

Если скорость внешней диффузии лимитирует скорость остальных стадий, то  $C \gg c$  и  $(C - c) \approx C$ .

Кинетическая теория газов дает для коэффициента молекулярной диффузии следующее выражение:

$$D_m = \frac{1}{3} ul$$

где  $u$  — средняя скорость движения молекул;  $l$  — средняя длина свободного пробега молекул;  $u = (8kT/\pi m)^{1/2}$ ;  $l = kT/\sqrt{2} \pi d^2 p$ , где  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $m$  — масса молекулы;  $d$  — диаметр молекулы;  $p$  — давление газа.

Коэффициент молекулярной диффузии пропорционален температуре в степени 1,5, т. е. зависит от температуры очень мало, обратно пропорционален давлению, молекулярной массе диффундирующего вещества в степени  $1/2$  и квадрату диаметра молекул.

Эффективная толщина пограничного слоя зависит от формы частиц катализатора и гидродинамики потока и не может быть определена теоретически. Поэтому значение  $D_m/\delta = \beta$ , называемое *коэффициентом массопередачи*, определяется экспериментально.

**Внутридиффузионная область.** Обычно катализаторы — высокопористые вещества с высокой удельной поверхностью (суммарной поверхностью 1 г катализатора, доступной для молекул реагента). Поверхность пор высокопористого катализатора составляет практически всю поверхность, на которой может происходить реакция; внешняя поверхность частиц катализатора обычно не превышает 0,01 %. Если реакция протекает медленно относительно внешней диффузии, то молекулы реагентов диффундируют в поры катализатора. Сталкиваясь со стенками пор, они с некоторой вероятностью могут адсорбироваться и прореагировать; в результате концентрация реагентов по длине поры уменьшается. Если реакция протекает достаточно быстро, то уже недалеко от устья поры концентрация реагентов равна 0 (или равновесной, если реакция достигает равновесия) и реакция проходит только на части поверхности поры, соответствующей некоторой доле ее дли-

ны. Такой механизм протекания реакции называется *внутридиффузионным*.

Диффузия в порах не предшествует реакции, подобно внешней диффузии, а идет вместе с реакцией, и скорость реакции поэтому зависит и от диффузионных, и от кинетических факторов. Если диаметр пор катализатора больше длины свободного пробега  $l$  диффундирующей молекулы, то движению молекул в заданном (вдоль поры) направлении препятствуют столкновения их между собой. В этом случае скорость диффузии пропорциональна коэффициенту молекулярной диффузии. Если диаметр пор меньше длины свободного пробега молекул, то столкновения их со стенками поры происходят чаще, чем между собой, и скорость диффузии выражается уравнением:

$$D_K = \frac{1}{3} u d_n$$

где  $d_n$  — диаметр поры.

$D_K$  называется *коэффициентом диффузии Кнудсена*. Он не зависит от давления, пропорционален диаметру пор и  $T^{1/2}$ .

При атмосферном давлении длина свободного пробега молекул  $l \approx 10^{-5}$  см, и для пор диаметром 10 нм и менее протекает диффузия Кнудсена. Так как длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению, то с его увеличением диаметр пор, при котором осуществляется диффузия Кнудсена, снижается. При 10 МПа  $l \approx 10^{-7}$  см и для пор диаметром более 1 нм осуществляется молекулярная диффузия.

Так как поры в частице катализатора сильно различаются по диаметру и форме, целесообразно рассматривать эти частицы как однородные, в которых диффузия идет с некоторым эффективным коэффициентом диффузии  $D_{эф}$ . В общем виде:

$$D_{эф} = \frac{\epsilon}{\gamma} D_M \quad \text{или} \quad D_{эф} = \frac{\epsilon}{\gamma} D_K$$

где  $\epsilon$  — доля объема частицы катализатора, приходящаяся на поры;  $\gamma$  — коэффициент извилистости пор;  $\epsilon/\gamma = 0,05 \div 0,95$ .

Если глубина частицы катализатора, на которой реакция заканчивается, значительно меньше ее радиуса, но значительно больше диаметра пор, то скорость реакции в расчете на единицу объема частицы катализатора  $\omega$  во внутридиффузионной области равна:

$$\omega = \frac{2}{d_k} \sqrt{\frac{2}{n+1} D_{эф} S \rho k_{отн} C^{n+1}}$$

где  $d_k$  — диаметр частицы катализатора;  $n$  — порядок реакции;  $D_{эф}$  — эффективный коэффициент диффузии, пропорциональный  $D_M$  при  $d_n > l$  и  $D_K$  при  $d_n < l$ ;  $S$  — удельная поверхность катализатора;  $\rho$  — плотность частиц катализатора;  $k_{отн}$  — константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности;  $C$  — концентрация реагента в газовом объеме.

Порядок реакции во внутридиффузионной области равен  $(n+1)/2$ . Для реакций первого порядка наблюдаемый порядок равен истинному, для реакций, у которых  $0 \leq n < 1$ , наблюдае-

мый порядок выше истинного и для реакций, имеющих порядок выше первого, во внутридиффузионной области наблюдаемый порядок ниже истинного.

Коэффициент диффузии можно считать независимым от температуры, и если константа скорости может быть выражена в форме уравнения Аррениуса, то

$$\omega = \left( \frac{2}{d_k} \sqrt{\frac{2}{n+1} D_{\text{эф}} \rho k_{\text{отн}} C^{n-1}} \right) e^{-E/2RT}$$

т. е. энергия активации во внутридиффузионной области протекания реакции равна половине энергии активации в кинетической области ее протекания. Скорость реакции обратно пропорциональна диаметру частиц катализатора и прямо пропорциональна корню квадратному из его удельной поверхности. Удельная поверхность пористого катализатора обратно пропорциональна диаметру пор. Поэтому, если осуществляется молекулярная диффузия, то скорость реакции пропорциональна диаметру пор в степени  $-0,5$ . Если же осуществляется диффузия Кнудсена, то, так как коэффициент диффузии пропорционален диаметру пор, скорость реакции от диаметра пор не зависит.

Если скорость диффузии в порах много больше скорости реакции, то концентрация реагента в порах катализатора не меняется по его глубине и равна концентрации его в объеме. В этом случае поверхность катализатора используется полностью, и скорость реакции в единице объема частицы катализатора  $\omega_{\text{полн}}$  равна:

$$\omega_{\text{полн}} = \rho S k_{\text{отн}} C^n$$

Отношение

$$\frac{\omega}{\omega_{\text{полн}}} = \eta = \frac{2}{d_k} \sqrt{\frac{2}{n+1} \frac{D_{\text{эф}}}{\rho S k_{\text{отн}} C^{n-1}}}$$

называемое *фактором эффективности*, показывает, какая часть катализатора используется при протекании реакции во внутридиффузионной области. Значение  $\eta$  можно определить и как относительную глубину проникновения реакции в частицу катализатора (считая, что на этой глубине реакция не тормозится диффузией в порах).

**Кинетическая область.** Если диффузия протекает значительно быстрее реакции, то кинетика процесса определяется механизмом собственно реакции. Если катализатор непористый, то реакция протекает на поверхности катализатора независимо от процесса диффузии. Это случаи протекания реакции во внешней кинетической области. Если скорость процесса определяется скоростью собственно реакции на всей внутренней и внешней поверхности катализатора, то процесс проходит во внутрикнетической области. В первом случае скорость реакции пропорциональна внешней поверхности частиц катализатора (или  $1/d_k$ ), во втором — его удельной поверхности.

Скорость реакции в кинетической области может определяться: а) скоростью адсорбции; б) скоростью реакции на поверхности

адсорбированных молекул или реакции молекул соударяющихся из газовой фазы с адсорбированными молекулами; в) скоростью десорбции.

Скорость адсорбции  $w_{\text{адс}}$  равна:

$$w_{\text{адс}} = b \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{-E_{\text{адс}}/RT}$$

где  $b$  — стерический коэффициент;  $P/\sqrt{2\pi mkT}$  — число ударов молекул газа на  $1 \text{ см}^2$  поверхности за  $1 \text{ с}$ ;  $P$  — давление;  $m$  — масса молекулы;  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $E_{\text{адс}}$  — энергия активации адсорбции.

Если адсорбированная молекула сохраняет две поступательные степени свободы, т. е. может передвигаться по поверхности, то  $b = 1$ . Если адсорбция локализована, т. е. адсорбированная молекула теряет все три поступательные степени свободы, то  $b \ll 1$  и может достигать значений порядка  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ . Таким образом, реакция, лимитируемая скоростью адсорбции, идет по первому порядку с константой скорости:

$$k_p = b \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{-E_{\text{адс}}RT}$$

(при выражении концентрации через давление). При атмосферном давлении и  $b = 1$  число ударов молекул о поверхность составляет  $\approx 10^{24} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и

$$w_{\text{адс}} \approx 10^{25} e^{-E_{\text{адс}}/RT} P,$$

где  $P$  — давление, МПа.

Скорость десорбции  $w_{\text{дес}}$  (в моль  $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) равна:

$$w_{\text{дес}} = q_0 e^{-E_{\text{дес}}/RT} [M]$$

где  $q_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $\text{с}^{-1}$ ;  $[M]$  — концентрация адсорбированных молекул, моль  $\cdot \text{см}^{-2}$ ;  $E_{\text{дес}}$  — энергия активации десорбции.

Если реакция лимитируется десорбцией, то практически все активные центры поверхности заняты адсорбированными молекулами. Число активных центров на поверхности твердого тела составляет  $\approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Предэкспоненциальный множитель  $q_0$  равен:

$$q_0 = kT/h$$

где  $k$  — константа Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $T$  — абсолютная температура.

Значение  $kT/h \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , следовательно, скорость реакции, лимитируемой десорбцией, равна:

$$w_{\text{дес}} \approx 10^{28} e^{-E_{\text{дес}}/RT}$$

Скорость реакции в этом случае не зависит от концентрации реагентов, т. е. наблюдаемый порядок реакции — нулевой, независимо от истинного порядка поверхностной реакции. Соотношение максимальных скоростей адсорбции и десорбции при атмосфер-

ном давлении равно:

$$\frac{\omega_{\text{адс}}}{\omega_{\text{дес}}} \frac{10^{24} e^{-E_{\text{адс}}/RT}}{10^{28} e^{-E_{\text{дес}}/RT}} = 10^{-4} e^{Q_{\text{адс}}/RT}$$

где  $Q_{\text{адс}}$  — теплота адсорбции.

При 700 К  $\omega_{\text{адс}} > \omega_{\text{дес}}$  при  $Q_{\text{адс}} > 54$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Следовательно, если теплота адсорбции меньше 54 кДж·моль<sup>-1</sup>, то скорость реакции может лимитироваться при этой температуре адсорбцией. Если  $Q_{\text{адс}} > 54$  кДж·моль<sup>-1</sup> или температура ниже 700 К, то скорость реакции может лимитироваться десорбцией.

Скорости адсорбции и десорбции приведены для модели адсорбции, основанной на следующих допущениях (модель Ленгмюра): адсорбированные частицы связаны с определенными центрами на поверхности, каждый из которых может присоединять одну частицу; все центры поверхности энергетически равноценны и одинаково доступны для адсорбции; энергия адсорбированных частиц не зависит от присутствия или отсутствия других частиц на соседних центрах.

Если скорость реакции много меньше скорости адсорбции и десорбции, то на поверхности катализатора имеется определенное число адсорбированных молекул, которое соответствует равновесию адсорбции и десорбции, и в реакцию вступают молекулы, находящиеся в адсорбированном слое. При адсорбции одного вещества А, давление которого в газовой фазе равно  $p_A$ , скорость адсорбции можно выразить так:

$$\omega_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} p_A (1 - S_{\theta})$$

где  $S_{\theta}$  — доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами.

Скорость десорбции при этом равна

$$\omega_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} S_{\theta}$$

При достижении равновесия  $\omega_{\text{адс}} = \omega_{\text{дес}}$  и

$$k_{\text{адс}} p_A (1 - S_{\theta}) = k_{\text{дес}} S_{\theta}$$

откуда

$$S_{\theta} = \frac{B p_A}{1 + B p_A}$$

где  $B = k_{\text{адс}}/k_{\text{дес}} = K_{\text{адс}}$ .

Полученное выражение для  $S_{\theta}$  называется *уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра*. Записав  $k_{\text{адс}}$  и  $k_{\text{дес}}$  в виде

$$k_{\text{адс}} = q_{0\text{адс}} e^{-E_{\text{адс}}/RT} \quad \text{и} \quad k_{\text{дес}} = q_{0\text{дес}} e^{-E_{\text{дес}}/RT}$$

получаем

$$B = K_{\text{адс}} = \frac{q_{0\text{адс}}}{q_{0\text{дес}}} e^{-(E_{\text{адс}} - E_{\text{дес}})/RT} = q_0 e^{Q_{\text{адс}}/RT}$$

где  $Q_{\text{адс}}$  — теплота адсорбции.

В том случае, когда адсорбция сопровождается диссоциацией молекулы на две частицы (например,  $\text{H}_2 = 2\text{H}_{\text{адс}}$ ), то:

$$w_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} p_A (1 - S_\theta)^2$$

$$w_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} S_\theta^2$$

$$S_\theta = \frac{(B p_A)^{1/2}}{1 + (B p_A)^{1/2}}$$

Если адсорбируются несколько газов, то для каждого из них можно записать

$$k_{\text{адс}}^A p_A (1 - S_\theta) = k_{\text{дес}}^A S_{\theta_A}, \quad k_{\text{адс}}^B p_B (1 - S_\theta) = k_{\text{дес}}^B S_{\theta_B} \quad \text{и т. д.}$$

где  $S_\theta = \sum S_{\theta_i}$

$$S_{\theta_A} = B_A p_A (1 - S_\theta), \quad S_{\theta_B} = B_B p_B (1 - S_\theta) \quad \text{и т. д.}$$

Складывая эти уравнения, получаем:

$$\sum S_{\theta_i} = S_\theta = \sum B_i p_i (1 - S_\theta)$$

откуда

$$1 - S_\theta = \frac{1}{1 + \sum B_i p_i}$$

$$S_{\theta_A} = \frac{B_A p_A}{1 + \sum B_i p_i}, \quad S_{\theta_B} = \frac{B_B p_B}{1 + \sum B_i p_i} \quad \text{и т. д.}$$

Рассмотрим выражение для значения равновесной адсорбции  $S_\theta$  для одного газа. При низком давлении ( $p_A$ ) величина  $B p_A \ll 1$  и  $S_\theta = B p_A$ , т. е. количество адсорбированного вещества А пропорционально его давлению в газовой фазе. При  $p_A \gg 1/B p_A \gg 1$  и  $S_\theta = 1$ , т. е. вся поверхность покрыта адсорбированными молекулами. При средних давлениях уравнение Ленгмюра может быть аппроксимировано уравнением Фрейндлиха:

$$S_\theta = a p_A^m$$

где  $a$  — постоянная;  $0 < m < 1$ .

Таким образом, количество адсорбирующего вещества пропорционально давлению в первой степени при низких давлениях, в дробной степени — при средних давлениях и достигает предельного значения при высоких давлениях. Те области давления, в которых изменяется вид зависимости  $S_\theta$  от  $p_A$ , определяются константой равновесия адсорбции  $B$ . Чем адсорбируемость вещества больше, тем больше значение  $B$  и тем при меньшем давлении достигается предельная адсорбция.

Скорость реакции адсорбированных молекул пропорциональна их числу или доле поверхности, занятой этими молекулами. Рассмотрим реакцию  $A \rightarrow B + V$ . Доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами реагента А, равна:

$$S_{\theta_A} = \frac{B_A p_A}{1 + B_A p_A + B_B p_B + B_V p_V}$$

Скорость реакции, отнесённая к единице поверхности катализатора, равна:

$$w = K S_{\theta_A} = \frac{K B_A p_A}{1 + B_A p_A + B_B p_B + B_V p_V}$$

Если адсорбция реагента А и продуктов В и В мала, так что  $\sum B_i p_i \ll 1$ , то:

$$w = K B_A p_A$$

Реакция идет по первому порядку. Если энергия активации реакции равна  $E$  и теплота адсорбции А равна  $Q_A$ , то:

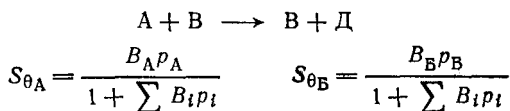
$$w = K_0 B_0 p_A e^{-(E-Q_A)/RT}$$

т. е. наблюдаемая энергия активации меньше энергии активации собственно реакции на теплоту адсорбции реагента.

Если  $1 \ll B_A p_A \gg B_B p_B + B_V p_V$ , то  $S_{\theta_A} = 1$ ,  $w = K$  и реакция идет по нулевому порядку с наблюдаемой константой скорости, равной истинной константе скорости реакции. Если один из продуктов адсорбируется сильно, например  $1 \ll B_B p_B \gg B_A p_A$ ,  $B_V p_V$ , то:

$$w = \frac{K B_A p_A}{B_B p_B} = \frac{K_0 B_0 p_A}{B_0 p_B} e^{-(E-Q_A+Q_B)/RT} \cdot \frac{p_A}{p_B}$$

Реакция идет по первому порядку по реагенту, минус первому — по продукту, тормозящему реакцию, и с энергией активации, большей истинной на разность теплот адсорбции продукта, тормозящего реакцию, и реагента (так как  $B_B p_B \gg B_A p_A$ ,  $Q_B > Q_A$ ). Для реакции



и скорость реакции:

$$w = K S_{\theta_A} S_{\theta_B} = \frac{K B_A p_A B_B p_B}{(1 + \sum B_i p_i)^2}$$

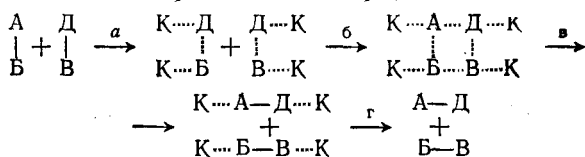
При различных соотношениях величин  $B_i p_i$  кинетическое уравнение принимает различный вид (табл. 5.2).

Рассматриваемая реакция может происходить и при соударении молекулы А из газовой фазы с адсорбированной молекулой В. Тогда скорость реакции равна:

$$w = K p_A S_{\theta_B} = \frac{K p_A B_B p_B}{1 + \sum B_i p_i}$$

Энергия активации собственно реакции, т. е. истинная энергия активации, оценивается теорией катализа Валандина следующим образом. Реакция  $AB + VD = AD + BV$  может быть описана схе-

мой (К — активные центры катализатора):



По Баладину, наиболее медленная стадия — стадия а — образование промежуточных поверхностных соединений или ста-

ТАБЛИЦА 5.2. Кинетика реакции  $A + B \rightarrow B + D$  в зависимости от адсорбируемости и парциальных давлений реагентов и продуктов реакции

Условие	Скорость реакции пропорциональна	Энергия активации
Слабая адсорбция и низкие парциальные давления реагентов и продуктов ( $\sum V_i p_i \ll 1$ )	$p_A \cdot p_B$	$E - Q_A - Q_B$
Сильная адсорбция одного из реагентов ( $1 \ll V_A p_A \gg V_B p_B, V_D p_D$ )	$p_B / p_A$	$E - Q_B + Q_A$
Сильная адсорбция одного из продуктов ( $1 \ll V_B p_B \gg V_A p_A, V_D p_D$ )	$p_A p_B / p_B^2$	$E - Q_A - Q_B + 2Q_B$

дия г — разложение поверхностных соединений. При полном разрыве связей тепловой эффект  $H'$  стадии а равен:

$$H' = -Q_{AB} - Q_{BD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{VK} + Q_{DK})$$

где  $Q_i$  — энергия разрыва связей.

Аналогично для стадии г:

$$H'' = Q_{AD} + Q_{BV} - (Q_{AK} + Q_{VK} + Q_{VK} + Q_{DK})$$

Энергия активации реакции равна большему энергетическому барьеру. Так как связи не разрываются полностью, а только деформируются, энергия активации  $E$  меньше  $H$  и приближенно равна  $-0,75H$ , причем  $H$  равно тому  $H'$  или  $H''$ , которое больше.

Так как независимо от прочности связей с катализатором

$$H' + H'' = Q_{AD} + Q_{BV} - Q_{AB} - Q_{VD}$$

т. е. сумма тепловых эффектов стадий а и г равна тепловому эффекту реакции, энергия активации минимальна при

$$H' = H'' = 0,5(Q_{AD} + Q_{BV} - Q_{AB} - Q_{VD})$$

так как при  $H' \neq H''$ , или  $H'$ , или  $H''$  больше половины теплового эффекта реакции.



Эти выводы теории Баландина (*принцип энергетического ответа*) в общем виде подтверждаются многими примерами, однако применение теории для расчета энергий активации весьма ограничено отсутствием в большинстве случаев данных о прочности связей с катализатором. Слишком слабое ( $\sum Q_{КХ} \ll Q_{АВ} + Q_{ВД}$ ) или слишком сильное ( $\sum(Q_{КХ} \gg Q_{АВ} + Q_{ВД})$ ) взаимодействие с катализатором ведет к высокому значению энергии активации и катализ не осуществляется. В первом случае реагенты активируются катализатором в малой степени, а во втором происходит по существу реакция с поверхностью катализатора и образуются прочные поверхностные соединения.

### 5.3. РЕАКЦИИ НА ПОРИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В табл. 5.3 приведены сводные данные о влиянии области протекания реакции на ее кинетические параметры. Рассмотрим, как

**ТАБЛИЦА 5.3.** Кинетические параметры реакции в различных областях ее протекания на пористых катализаторах

Показатели	Область протекания реакции			
	внешняя кинетическая	внутренняя кинетическая	внутридиффузионная	внешнедиффузионная
Энергия активации	$E$	$E$	$E/2$	0
Порядок реакции	$n$	$n$	$(n + 1)/2$	1
Зависимость скорости реакции от размера частиц катализатора	$\approx 1/d_k$	Не зависит	$\approx 1/d_k$	$\approx 1/d_k$
Зависимость скорости реакции от удельной поверхности катализатора	Не зависит	$\approx S$	$\approx S^{1/2}$ (молекулярная диффузия) или не зависит (диффузия Кнудсена)	Не зависит
Зависимость скорости реакции от среднего диаметра пор	То же	$\approx 1/d_n$	$\approx 1/d_n^{1/2}$ (молекулярная диффузия) или не зависит (диффузия Кнудсена)	То же
Зависимость скорости реакции от скорости газового потока		Не зависит		Зависит

изменяется область протекания реакции с изменением условий ее проведения. Изменение температуры в наибольшей степени влияет на скорость реакции, проходящей в кинетической области, в значительно меньшей степени — при протекании реакции во внутридиффузионной области и практически не влияет на скорость реакции, если она протекает во внешнедиффузионной области. С повышением температуры реакция, протекающая во внутренней кинетической области, в результате возрастания константы скорости начинает тормозиться диффузией в порах и переходит во внутридиффузионную область. При дальнейшем повышении темпера-

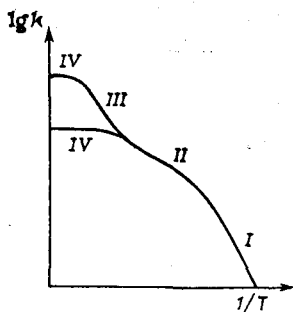


Рис. 5.2. Зависимость константы скорости ( $k$ ) от температуры в координатах Аррениуса для реакции первого порядка, протекающей на пористом катализаторе:

I — внутрикинетическая область; II — внутридиффузионная область; III — внешнекинетическая область; IV — внешнедиффузионная область.

туры продолжение возрастания константы скорости приводит к торможению реакции внешней диффузией, и реакция переходит во внешнедиффузионную область. Далее повышение температуры на скорость реакции влияния практически не оказывает (рис. 5.2). На непористом катализаторе осуществляются только два режима — внешнекинетический и внешнедиффузионный.

Если во внутренней кинетической области реакция протекает по первому порядку, то влияние давления на скорости внешней диффузии, внутренней диффузии и реакции в первом приближении (учитывающем только пропорциональность концентрации давлению) одинаково и изменение давления в некоторых пределах не влияет на область протекания реакции. Однако повышение давления снижает коэффициент молекулярной диффузии, что может привести к переходу реакции из кинетической во внутридиффузионную или из внутридиффузионной во внешнедиффузионную область.

Если реакция в кинетической области идет по порядку выше первого, то увеличение давления в наибольшей степени повышает скорость реакции в этой области (пропорционально  $p^n$ , где  $n$  — порядок реакции), в меньшей — во внутридиффузионной и в наименьшей — скорость внешней диффузии. В результате повышение давления приводит к переходу реакции во внешнедиффузионную область.

Уменьшение размера частиц катализатора повышает скорость внешней диффузии и снижает внутридиффузионное торможение реакции; для данных скоростей реакции и условий ее проведения уменьшение размера частиц катализатора до некоторой величины в принципе всегда может обеспечить протекание реакции в кинетической области. Увеличение скорости потока в проточной системе (или перемешивание в статической) увеличивает скорость внешней диффузии, что способствует переходу реакции в область внутренней диффузии. Если наряду с основной проходят параллельные и последовательные ей реакции, то при переходе от одной области в другую могут сильно изменяться соотношения их скоростей, что может существенно влиять на селективность каталитического процесса.

#### 5.4. РЕАКЦИИ НА ТВЕРДОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ НАЛИЧИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Если реагенты или один из реагентов находится в жидкой фазе, то условия транспорта реагентов к внешней и внутренней

поверхностям катализатора резко изменяются относительно газофазных реагентов. Для газов коэффициент диффузии имеет порядок  $10^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , для молекулярной диффузии в жидкости коэффициент диффузии  $\approx 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  — на четыре порядка меньше. Концентрация в жидкости на два порядка выше, чем в газе при атмосферном давлении, но скорость диффузии остается значительно (на два порядка) меньшей.

Если на твердом катализаторе проводится реакция между газообразными и жидким реагентами, то газ должен диффундировать к поверхности катализатора через пленку жидкости, которая представляет собой очень большое диффузионное сопротивление; в результате процесс практически всегда проходит во внешней диффузионной области. Скорость диффузии газа  $w$  на единицу внешней поверхности катализатора может быть для этого случая описана уравнением:

$$w = (D/\delta_{\text{ж}}) C$$

где  $D$  — коэффициент диффузии молекул газа в жидкости;  $\delta_{\text{ж}}$  — толщина пленки жидкости на поверхности катализатора;  $C$  — концентрация газа, растворенного в жидкости, на внешней границе пленки.

Коэффициент диффузии газа, растворенного в жидкости, имеет тот же порядок, что и для самой жидкости, т. е.  $\approx 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Так как диффузия протекает медленно, концентрация газа  $C$ , растворенного в тонкой пленке жидкости, соприкасающейся с газом (являющейся внешней для пленки жидкости на поверхности катализатора и много меньшей последней по толщине), соответствует равновесной и определяется по уравнению Генри:

$$C = H p$$

где  $H$  — константа Генри;  $p$  — давление газа.

При данном давлении газа концентрация  $C$  тем больше, чем выше растворимость газа в данной жидкости, и скорость диффузии

$$w = (D/\delta) C = (D/\delta) H p$$

возрастает с ростом давления, растворимости газа в жидкости (характеризуемой величиной  $H$ ) и уменьшением отношения объема жидкости  $V_{\text{ж}}$  к внешней поверхности частиц катализатора  $S_{\text{внеш}}$ , так как

$$\delta = V_{\text{ж}}/S_{\text{внеш}}$$

Коэффициент диффузии пропорционален  $T/\mu$  ( $T$  — абсолютная температура;  $\mu$  — динамическая вязкость жидкости). Вязкость жидкости с ростом температуры уменьшается, поэтому повышение температуры увеличивает коэффициент диффузии, однако константа Генри с повышением температуры уменьшается. Скорость диффузии может в результате повышения температуры и повыситься, и понизиться в зависимости от того, какая величина —  $\mu$  или  $H$  — меняется сильнее.

## 5.5. РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ЖИДКИМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Если катализатор — жидкость, а реагенты находятся в газовой или жидкой фазе, не смешивающейся с фазой катализатора, то, как и в случае реакций на твердом катализаторе, кинетика процесса может определяться кинетикой реакции или массопередачей. Обычно реакция протекает в фазе катализатора и катализатор нерастворим в газовой или жидкой фазе, в которой находятся реагенты, а реагенты и продукты реакции мало растворимы в катализаторе. Предельными случаями в зависимости от соотношения скоростей реакции и массопередачи являются следующие.

1. Скорость реакции много меньше скорости массопередачи из фазы реагента в фазу катализатора и диффузии реагента в катализаторе. В этом случае концентрации реагентов в катализаторной фазе равна концентрации насыщенного раствора, а скорость реакции  $w$  равна:

$$w = kVf(C_{\text{нас}})$$

где  $k$  — константа скорости реакции в расчете на единицу объема катализатора;  $V$  — объем катализатора;  $f(C_{\text{нас}})$  — функция концентрации реагентов в насыщенном растворе, определяемая механизмом реакции.

Скорость реакции в этом случае не зависит от поверхности раздела между фазами.

2. Скорость реакции много больше скорости массопередачи. Реагенты расходуются полностью в тонкой пленке катализатора, прилежащей к поверхности раздела. Скорость реакции  $w$  в этом случае равна скорости диффузии:

$$w = \beta SC$$

где  $\beta$  — коэффициент массопередачи;  $S$  — поверхность контакта между фазами;  $C$  — концентрация реагента в фазе, в которой он находится.

Скорость реакции не зависит от объема катализатора и пропорциональна поверхности контакта фаз, поэтому для обеспечения высокой скорости необходимо создать большую поверхность раздела между фазами. Если реагенты находятся в жидкой фазе, то большая поверхность контакта на единицу объема катализатора создается интенсивным перемешиванием, в результате которого образуется эмульсия катализатора в фазе реагентов или реагентов в фазе катализатора. Если реагенты газообразны, то применяется барботаж газа через слой жидкого катализатора. В обоих случаях удельная поверхность контакта (суммарная поверхность капель или пузырей в единице объема катализатора) обратно пропорциональна среднему диаметру частиц дисперсной фазы.

3. Скорость реакции сравнима со скоростью диффузии реагента в фазе катализатора. Предполагая, что в граничной пленке катализатора концентрация реагента постоянна и равна концентрации насыщения (что может быть в том случае, когда массопередача к границе раздела происходит со значительно большей скоростью, чем диффузия реагента в катализаторе), для скорости

реакции первого порядка  $\omega$  можно получить выражение:

$$\omega = SC_{\text{нас}} \sqrt{kD}$$

где  $\delta$  — удельная поверхность раздела фаз;  $C_{\text{нас}}$  — концентрация насыщения реагента;  $k$  — константа скорости реакции;  $D$  — коэффициент диффузии реагента в фазе катализатора.

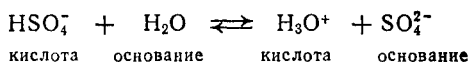
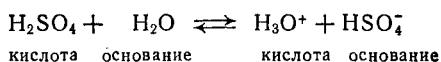
Рассмотренные случаи вполне аналогичны внутрикINETической, внешнедиффузионной и внутридиффузионной областям протекания реакции на твердом пористом катализаторе.

## 5.6. КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ

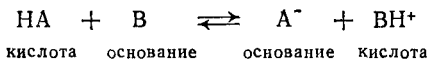
Катализ жидкими и твердыми кислотами очень широко применяется в нефтеперерабатывающей промышленности. Каталитическое действие кислот обусловлено образованием при их взаимодействии с углеводородами катионов — радикалов с одним недостающим электроном у атома углерода, обычно называемых *карбокатионами*. Карбокатионы обладают очень высокой химической активностью и реагируют мономолекулярно и с углеводородными молекулами с очень большой скоростью. Из углеводородов карбокатионы образуются при передаче протона от кислоты молекуле ненасыщенного углеводорода. Протонодонорная активность кислоты непосредственно связана с ее силой.

### 5.6.1. Кислоты и сила кислот

По Льюису, кислота — акцептор, а основание — донор электронной пары. Кислотами, по Льюису, являются  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}^+$  и т. д. Согласно определению Бренстеда, кислота является донором, а основание — акцептором протона. Каждая кислота Бренстеда сопряжена с основанием:

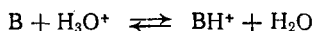


В общем виде



В приведенных примерах сопряженными кислотами и основаниями являются соответственно  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HA}$  и  $\text{A}^-$ ,  $\text{BH}^+$  и  $\text{B}$ .

В водном растворе кислоты основание  $\text{B}$  протонируется согласно уравнению



и концентрация протонизированной формы основания  $\text{BH}^+$  определяется равновесием:

$$K_B = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

где  $K_B$  — константа равновесия, называемая *константой основности* вещества В;  $a_i$  — активность компонентов реакции.

Выразив активности  $a_{\text{ВН}^+}$  и  $a_B$  через концентрации и коэффициенты активности, получаем:

$$\frac{[\text{ВН}^+]}{[\text{В}]} = K_B \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{f_B}{f_{\text{ВН}^+}}$$

где  $f$  — коэффициент активности.

Отношение концентраций протонизированной и нейтральной форм основания определяется значениями константы основности  $K_B$  и произведения:

$$h_0 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{f_B}{f_{\text{ВН}^+}}$$

В данной среде, свойства которой зависят от концентрации кислоты, соотношение коэффициентов активности  $f_B/f_{\text{ВН}^+}$  в первом приближении не зависит от природы основания В, следовательно, величина  $h_0$  определяется свойствами среды. Чем больше  $h_0$ , тем больше протонировано основание В, величина  $h_0$  характеризует протонодонорную активность среды. Гаммет предложил для величины  $h_0$  термин *кислотность*.

Значение  $K_B$  не зависит от свойств раствора и может быть непосредственно определено в разбавленном водном растворе. Отношение  $[\text{ВН}^+]/[\text{В}]$  также может быть измерено; таким образом, кислотность может быть вычислена из соотношения:

$$h_0 = \frac{[\text{ВН}^+]}{[\text{В}]} \frac{1}{K_B}$$

Удобнее пользоваться функцией кислотности Гаммета:

$$H_0 = -\lg h_0 = \rho h_0 = -\lg \left( \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{f_B}{f_{\text{ВН}^+}} \right) = \lg K_B + \lg \frac{[\text{В}]}{[\text{ВН}^+]}$$

В разбавленных водных растворах  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ;  $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ ,  $f_B = f_{\text{ВН}^+} \approx 1$ , следовательно

$$h_0 \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \quad H_0 = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$$

Таким образом, в разбавленных водных растворах кислотность совпадает с концентрацией ионов водорода, а функция кислотности Гаммета — с рН. Шкала  $H_0$  является естественным продолжением шкалы рН в область концентрированных растворов кислот. Чем выше кислотность, тем больше отрицательное значение  $H_0$ . Функция кислотности Гаммета позволяет с некоторым приближением характеризовать протонодонорную активность концентрированных кислот в различных растворителях. При этом соотношение протонодонорной активности данного ряда кислот в различных растворителях приближенно сохраняется.

При сравнении протонодonorной активности растворов заданной концентрации кислоты в различных растворителях оказывается, что функция кислотности Гаммета тем выше, чем ниже основность растворителя. Например, раствор HCl имеет в бензоле значительно большую кислотность, чем в воде. Определяется это тем, что Cl<sup>-</sup> гораздо более слабое основание, чем вода. Таким же образом растворы серной кислоты в уксусной обладают значительно большей протонодonorной активностью (характеризуемой  $H_0$ ), чем растворы такой же концентрации в воде. В первом случае при внесении в раствор основания В устанавливается равновесие



а во втором:



Уксусная кислота обладает значительно меньшим сродством к протону (т. е. основностью), чем вода, поэтому в растворе серной кислоты данной концентрации в уксусной кислоте основание В протонируется значительно в большей степени, чем в водном растворе (приблизительно в 450 раз).

Кислоты Льюиса при реакции с протонодonorными веществами часто образуют очень сильные кислоты Бренстеда, например:



Наиболее сильной кислотой, известной в настоящее время, является раствор кислоты Льюиса SbF<sub>5</sub> в HF ( $H_0 = -15,2$ ). В отсутствие сокатализатора (H<sub>2</sub>O, галогеноводорода или галогенуглеводорода) кислоты Льюиса типа AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> не проявляют активности в реакциях углеводородов, так как не обладают протонодonorными свойствами.

## 5.6.2. Основность углеводородов

Степень протонизации вещества в растворе кислоты с данной функцией кислотности Гаммета, как ясно из вышеизложенного, определяется основностью вещества. Для различных углеводородов, являющихся в общем очень слабыми основаниями, основность изменяется в очень широких пределах. Ниже приведены данные об основности некоторых аренов (Ar), характеризующейся при 20 °C значениями константы равновесия реакции



Бензол	$3,3 \cdot 10^{-8}$	1,2,4,5-Тетраметилбензол	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Толуол	$2,2 \cdot 10^{-7}$	Пентаметилбензол	$1,0 \cdot 10^{-2}$
<i>m</i> -Ксилол	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Гексаметилбензол	$3,4 \cdot 10^{-2}$
1,2,4-Триметилбензол	$2,2 \cdot 10^{-5}$		

Как видно из этих данных, с ростом степени замещения бензольного кольца основность метилбензолов резко возрастает.

Алкены обладают значительно большей основностью, чем арены, при этом основность разветвленных алкенов выше. Полицикли-

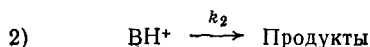
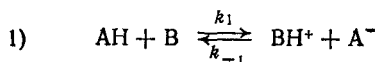
**ТАБЛИЦА 5.4. Характеристика основности некоторых углеводородов**

Углеводород	Содержание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , необходимое для протонизации углеводорода наполовину, %	Функция Гаммета, соответствующая содержанию кислоты
2-Метил-1-пропен	46	-3,0
Гексаметилбензол	90,5	-9,0
Антрацен	87	-8,5
Тетрацен	78	-7,1

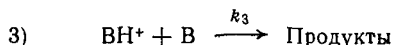
ческие арены — значительно более сильные основания, чем моноциклические. Это можно видеть из данных о концентрации серной кислоты (водный раствор), необходимой для протонизации углеводорода наполовину (табл. 5.4).

### 5.6.3. Функция кислотности и скорость реакции

Если реакция протекает по схеме



или



и лимитирующей стадией реакции является стадия 2) или 3), т. е.

$$\omega_1 \quad \text{и} \quad \omega_{-1} \gg \omega_2, \omega_3$$

то скорость реакции равна:

$$\omega = k_2 [\text{ВН}^+] \quad \text{или} \quad \omega = k_3 [\text{ВН}^+] [\text{В}]$$

Суммарная концентрация реагента в протонизированной и исходной формах равна

$$[\text{В}] = [\text{ВН}^+] + [\text{В}]'$$

а доля протонизированной формы реагента:

$$\frac{[\text{ВН}^+]}{[\text{В}]} = \frac{[\text{ВН}^+]}{[\text{ВН}^+] + [\text{В}]'} = \frac{[\text{ВН}]/[\text{В}]'}{[\text{ВН}^+]/[\text{В}]' + 1} = \frac{K_B h_0}{k_B h_0 + 1}$$

Обычно  $K_B h_0 \ll 1$ ,  $[\text{ВН}^+] = K_B h_0 [\text{В}]$  и скорость реакции равна  $\omega = k_2 K_B h_0 [\text{В}]$  или  $\omega = k_3 K_B h_0 [\text{В}]^2$ .

Эффективная константа скорости

$$k_{\text{эф}} = k K_B h_0$$

пропорциональна кислотности среды. Логарифмируя, получаем:

$$\lg k_{\text{эф}} = \lg k K_B + \lg h_0 = \lg k K_B - H_0$$



или для данной реакции

$$\lg k_{эф} = \text{const} - H_0$$

Это уравнение было предложено Гамметом и Цуккером и обычно называется *уравнением Гаммета*. Качественная справедливость этого уравнения, т. е. возрастание эффективной константы скорости с увеличением функции кислотности Гаммета, была экспериментально установлена на очень широком круге реакций, катализируемых кислотами. Однако коэффициент пропорциональности при  $H_0$  часто не равен  $-1$  и может быть по абсолютному значению гораздо меньше единицы. Это связано с рядом причин, из которых основное значение имеют следующие две.

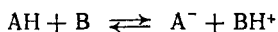
Во-первых, соотношение коэффициентов активностей  $f_B/f_{BH^+}$  зависит от природы основания  $B$ , и действительная функция кислотности для данного основания симбатна, но не равна и не строго пропорциональна функции кислотности Гаммета, построенной для оснований определенной химической природы (нитроанилинов). Во-вторых, на реакции с участием ионов очень сильное влияние оказывают свойства среды (растворителя), в которой они протекают. В органической химии известны реакции, константы скорости которых в различных растворителях различаются на 6—9 порядков.

#### 5.6.4. Влияние среды на кинетику реакций с участием ионов

Насколько велика роль среды, в которой протекает ионная реакция, можно видеть из следующего примера. Распад молекулы  $HCl$  в газовой фазе на атомы  $H$  и  $Cl$  требует затраты теплоты  $430 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а распад на ионы  $H^+$  и  $Cl^-$  —  $1380 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , поэтому распад на ионы неосуществим. При растворении же  $HCl$  в воде легко идет диссоциация  $HCl$  на ионы. Затраты энергии на разрыв связи  $H^+—Cl^-$  компенсируются в этом случае взаимодействием ионов с молекулами воды, и из значения энергии разрыва связи видно, что взаимодействие это очень сильное.

Влияние среды, в которой идет реакция с участием ионов, обусловлено в основном диэлектрической проницаемостью ее и специфической сольватацией ионов.

Имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что реакции передачи протона



идут со скоростью, равной частоте столкновений, с энергией активации, равной или очень близкой нулю. Поэтому скорость суммарной реакции определяется скоростью реакций карбокатионов, образующихся из углеводородов при присоединении протона. Карбокатион может быть непосредственно связан с анионом кислоты, отделен от аниона мономолекулярным слоем растворителя и находится вне влияния аниона. Например, взаимодействие  $HF$  и  $C_4H_8$

может быть описано следующей схемой



Вначале образуется пара ионов  $\text{C}_4\text{H}_9^+\text{F}^-$  (а), окруженная молекулами среды. Такая ионная пара называется *контактной*. Разделение ионов приводит к образованию *сольватно разделенной* ионной пары (б), в которой ионы еще достаточно сильно взаимодействуют. Далее происходит диссоциация, приводящая к образованию *независимых* друг от друга ионов (в). Ион, находящийся в контактной паре, наименее активен; константа скорости его реакций с молекулами углеводорода на несколько порядков меньше, чем для свободного иона.

Степень смещения равновесия в сторону образования независимых друг от друга ионов определяется, в первую очередь, диэлектрической проницаемостью среды. Энергия взаимодействия  $E$  между разноименными единичными зарядами равна

$$E = \text{const}/(\epsilon R)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость;  $R$  — расстояние между зарядами.

С увеличением диэлектрической проницаемости взаимодействие между ионами ослабевает и они разделяются — диссоциируют. Если среда, в которой идет реакция, имеет высокую диэлектрическую постоянную, то ионы почти полностью разделены молекулами растворителя. Если растворитель имеет низкую диэлектрическую проницаемость, то в растворе присутствуют в основном контактные и частично сольватно разделенные ионные пары. С увеличением температуры диэлектрическая проницаемость уменьшается и доля ионов, не зависящих от противоиона, снижается, а доля ионов, находящихся в ионных парах, соответственно растет. Так как ионы в парах значительно менее активны, чем одиночные, повышение температуры может понизить скорость реакции в результате снижения концентрации одиночных ионов.

Разделение ионов происходит не только в результате чисто электростатического влияния среды через диэлектрическую проницаемость, но и благодаря сольватации ионов молекулами растворителя. Образование одиночных ионов может быть обусловлено сильной сольватацией одного или обоих противоионов. Если анион кислоты сольватируется сильно, а карбокатион слабо, то последний обладает очень высокой активностью. Сильная сольватация карбокатиона должна понижать его активность, затрудняя реакцию с молекулами. Влияние полярности и сольватирующей способности растворителя, в среде которого происходит реакция, может приводить к существенному различию свойств данного карбокатиона в различных средах.

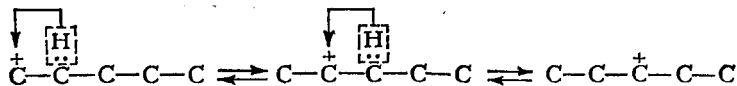
Состояние теории в настоящее время таково, что возможно чисто качественное рассмотрение влияния среды, в которой реакция протекает, на ее скорость. Применительно к кислотному катализу жидкими кислотами в процессах, используемых в перера-

ботке нефти, можно указать на следующее. В принципе кислотный катализ может осуществляться как в кислотной фазе при растворении в ней углеводородов, так и в углеводородной при растворении в ней кислоты. Так как диэлектрическая постоянная углеводородов мала ( $\approx 2$ ), то ионы в углеводородной фазе могут существовать только в виде ионных пар. В кислотной фазе, имеющей высокую диэлектрическую проницаемость, идет диссоциация на независимые друг от друга ионы, реагирующие со скоростью, на несколько порядков большей, чем ионы в ионных парах. Поэтому реакция всегда идет в кислотной фазе.

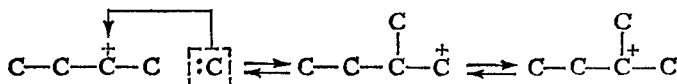
### 5.6.5. Свойства карбокатионов

Свободные карбокатионы — высокоактивные частицы, вступающие в реакции с очень большой скоростью. Для некоторых реакций, могущих протекать как по радикально-цепному, так и по карбокатионному механизму, активность карбокатионов может быть сравнена с активностью радикалов. Так, при полимеризации стирола по радикальному механизму при  $20^\circ\text{C}$  константа скорости продолжения цепи равна  $35 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , энергия активации продолжения цепи  $32,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Полимеризация стирола на свободных катионах проходит с константой скорости продолжения цепи  $35 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $15^\circ\text{C}$  и энергией активации, близкой нулю. Константа скорости присоединения карбокатиона к молекуле стирола на пять порядков больше, чем для радикала. Однако при катализе полимеризации стирола катионом в ионной паре скорость продолжения цепи несколько меньше, чем при радикальной полимеризации. Карбокатионы, как и радикалы, подвергаются мономолекулярному распаду и бимолекулярным реакциям замещения и присоединения. Существенное различие в химических свойствах карбокатионов и радикалов — способность первых с большой скоростью изомеризоваться. Изомеризация карбокатионов может проходить в результате переноса как гидрид-иона, так и карбокатиона.

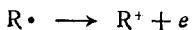
Перенос гидрид-иона, по-видимому, происходит по схеме:



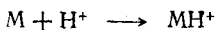
т. е. происходит 1,2-изомеризация. Перенос метиланиона приводит к изомеризации углеродного скелета молекулы алкана:



Имеющиеся данные о потенциалах ионизации радикалов, т. е. о теплотах реакций типа

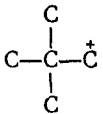
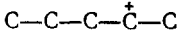
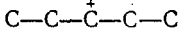
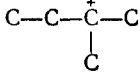





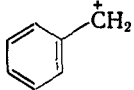


а также данные о сродстве к протону



позволяют рассчитать теплоту образования карбкатионов в газообразном состоянии (табл. 5.5).

**ТАБЛИЦА 5.5. Теплота образования карбкатионов**

Ион	Теплота образования, кДж·моль <sup>-1</sup>	Ион	Теплота образования, кДж·моль <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	1530		
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1092		831
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1193		768
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	916		782
C=C-C <sup>+</sup>	950		701
C-C-C <sup>+</sup>	869		
C-C <sup>+</sup> -C	802		853
C-C-C-C <sup>+</sup>	844		
C-C-C <sup>+</sup> -C	765		793
	830		1105
	706		897

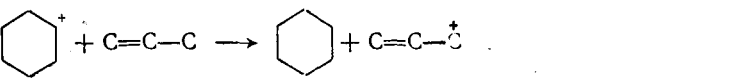
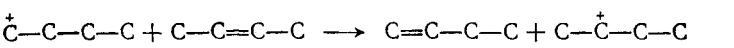
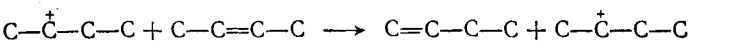
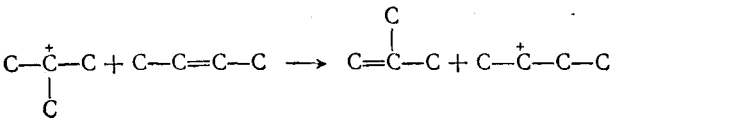
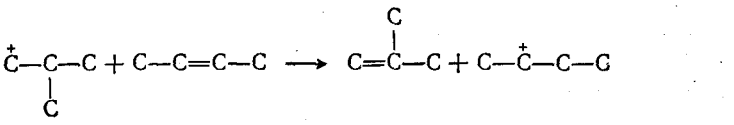
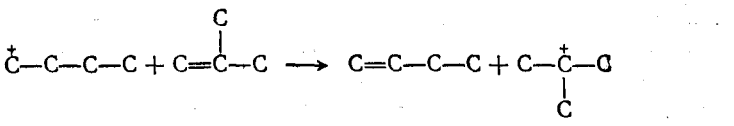
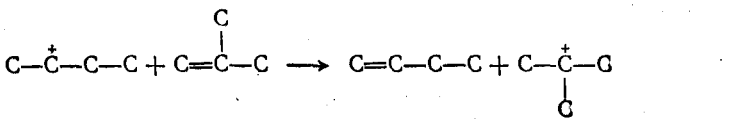
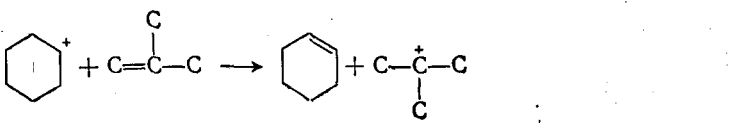
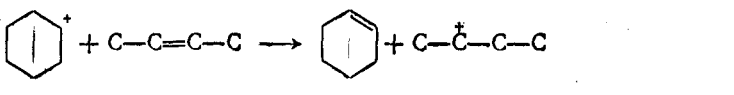
Данные о теплотах образования карбкатионов позволяют рассчитать тепловые эффекты их реакций в газовой фазе. В приводимых ниже данных наряду с достаточно надежными использованы оценочные значения теплот образования ионов, однако точность оценки позволяет считать, что ошибки в определении тепловых эффектов не искажают характера закономерностей термодинамики реакций карбкатионов (табл. 5.6).

Изомеризация первичного катиона во вторичный идет с выделением тепла. Экзотермична также изомеризация вторичного карбкатиона в третичный. Если углеродный скелет карбкатиона имеет первичные, вторичные и третичные углеродные атомы, то наиболее устойчива структура третичного иона. Изомеризация углеродной цепи в результате переноса метиланиона связана с переходом вторичного карбкатиона в первичный и поэтому эндотермична. Поэтому изомеризация углеродного скелета протекает зна-

ТАБЛИЦА 5.6. Тепловой эффект некоторых реакций карбокатионов в газовой фазе

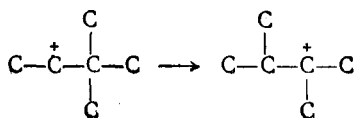
Реакция	Тепловой эффект, кДж·моль <sup>-1</sup>
Изомеризация	
$\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	+67
$\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$	+79
$\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{+}{\text{C}}$	-65
$\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{+}{\text{C}} \rightarrow \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	+124
$\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{ }{\overset{+}{\text{C}}}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{ }{\overset{+}{\text{C}}}}-\overset{+}{\text{C}}$	-130
Распад по связи С—С	
$\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \overset{+}{\text{C}}$	-275
$\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	-124
$\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \overset{+}{\text{C}}$	-348
$\text{C}-\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \overset{+}{\text{C}}$	-310
$\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	-169
$\text{C}-\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C} \rightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_8 + \overset{+}{\text{C}}$	-408
$\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	-92
$\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	-176
$\text{C}-\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	-184
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{14} + \overset{+}{\text{C}}$	-331
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10} + \overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$	-201
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	-218
$\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	+13
$\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{ }{\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{ }{\overset{+}{\text{C}}}}-\text{C}-\text{C}$	+84

Реакция	Тепловой эффект, кДж·моль <sup>-1</sup>
$\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$	-8
$\text{C}-\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$	-21
$\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$	-54
$\text{C}_6\text{H}_{11}^+ \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}$	-172
Отрыв гидрид-иона	
$\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$	+41
$\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$	-106
$\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$	-73
$\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}$	-39
$\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}$	-89
$\text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{C}_6\text{H}_5\overset{\cdot+}{\text{C}}\text{H}_2$	+44
$\text{C}_6\text{H}_{11}^+ + \text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11} + \text{C}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{C}$	+77

Реакция	Тепловой эффект, кДж·моль <sup>-1</sup>
 $\text{C}_6\text{H}_{11}^+ + \text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}=\text{C}-\overset{+}{\text{C}}$	-13
Передача протона	
 $\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	+61
 $\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	-8
 $\text{C}-\overset{+}{\text{C}}(\text{C})-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C} + \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	-51
 $\text{C}-\overset{+}{\text{C}}(\text{C})-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C} + \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	+73
 $\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} + \text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C} \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{+}{\text{C}}(\text{C})-\text{C}$	+113
 $\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C} + \text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C} \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{C} + \text{C}-\overset{+}{\text{C}}(\text{C})-\text{C}$	+34
 $\text{C}_6\text{H}_{11}^+ + \text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{C}-\overset{+}{\text{C}}(\text{C})-\text{C}$	+75
 $\text{C}_6\text{H}_{11}^+ + \text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$	+24

чительно медленнее, чем первичного карбокатиона во вторичный и третичный и вторичного в третичный при переносе гидрид-иона.

С большой эндотермичностью связано образование неопентильной структуры. Поэтому изомеризация углеродного скелета с образованием четвертичного атома углерода идет с малой скоростью. Реакции же типа

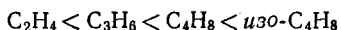


экзотермичны примерно на  $60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и поэтому протекают со значительной скоростью.

Из данных термохимии распада карбкатионов видны следующие закономерности. Распад первичных ионов с неразветвленной углеродной цепью проходит тем легче, чем большее число атомов углерода содержит образующийся карбкатион. Отщепление метильного иона происходит значительно труднее, чем ионов с большим числом атомов углерода. Распад вторичных ионов с образованием таких же ионов, как при распаде первичных, значительно эндотермичнее, вторичные карбкатионы устойчивее первичных в реакциях распада. С возрастанием числа атомов углерода в отщепляемом ионе теплота реакции снижается, однако для ионов с неразветвленной углеродной цепью во всех случаях эндотермичность распада велика. Третичные ионы устойчивее относительно распада, чем вторичные. Эндотермичность распада значительно снижается, когда отщепляется вторичный ион, и еще в большей степени — при отщеплении третичного иона. Распад первичных карбкатионов в этом случае становится экзотермичным.

Сопоставление энергетики распада и изомеризации карбкатионов показывает, что изомеризация должна предшествовать в большинстве случаев распаду. Устойчивость относительно распада третичных карбкатионов и их преимущественное образование при распаде больших карбкатионов должны приводить к образованию в основном изоструктур при распаде неразветвленных алкильных карбкатионов с большим числом атомов углерода.

Очевидно, что при присоединении карбкатионов к алкенам по  $\pi$ -связи — процессе, обратном распаду, — характер изменения теплового эффекта противоположен. При присоединении данного иона к молекуле алкена тепловой эффект возрастает в ряду



различие в тепловом эффекте настолько велико, что скорость реакции не может не увеличиваться.

Стабилизация карбкатиона в соответствующий углеводород при отрыве от молекулы углеводорода гидрид-иона происходит легко, когда донором гидрид-иона является третичный атом углерода и атом углерода, сопряженный с  $\pi$ -связью или ареновым кольцом. Активность карбкатионов в этой реакции снижается в ряду:

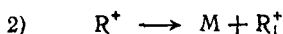
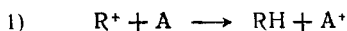


Передача протона молекуле алкена идет также для первичных ионов легче, чем для вторичных, и для вторичных легче, чем для третичных. Наиболее энергетически выгодна передача протона в том случае, когда образующийся ион — третичный.

Карбкатионные реакции всегда протекают или в жидкой фазе или на поверхности твердого катализатора, и тепловые эффекты реакций отличаются от приведенных нами в результате сольватации ионов (при жидкофазных реакциях) и адсорбции (в реакциях



на твердой поверхности). Тепловые эффекты газофазных реакций



равны соответственно

$$\Delta Q_1 = Q_{RH} + Q_{A^+} - Q_{R^+} - Q_A$$

$$\Delta Q_2 = Q_M + Q_{R_1^+} - Q_{R^+}$$

где  $Q_i$  — теплоты образования  $i$  в газообразном состоянии.

Для тех же реакций в жидкой фазе или на поверхности твердого катализатора тепловые эффекты равны:

$$\Delta Q'_1 = \Delta Q_1 + q_{RH} + q_{A^+} - q_{R^+} - q_A$$

$$\Delta Q'_2 = \Delta Q_2 + q_M + q_{R_1^+} - q_{R^+}$$

где  $q_i$  — теплоты сольватации или адсорбции реагентов.

В зависимости от значения и знака  $\sum q_i$  тепловой эффект реакции в растворе или на поверхности может более или менее сильно отличаться от теплового эффекта в газовой фазе. Значения теплот сольватации и адсорбции карбокатионов в настоящее время неизвестны. Приближенные теоретические расчеты показывают, что теплоты сольватации весьма значительны и в данном растворителе тем больше, чем меньше атомов углерода содержит ион — чем меньше радиус иона (табл. 5.7).

Теплоты адсорбции карбокатионов, обусловленные взаимодействием с противоионами (анионами) на поверхности катализатора, также должны уменьшаться с ростом радиуса иона. Так как при изомеризации карбокатионов их радиус практически не изменяется, можно считать, что теплоты реакций изомеризации не отличаются от приведенных для газофазных условий.

Для всех других реакций карбокатионов большая теплота сольватации или адсорбции малых ионов должна приводить к соответствующему изменению тепловых эффектов. Так, распад ионов должен быть менее эндотермичен, чем по данным табл. 5.6, и различие тем сильнее, чем меньше ион, образующийся при распаде.

Различие в теплотах сольватации (или адсорбции) карбокатионов при использовании различных катализаторов должно приводить к существенному изменению соотношения тепловых эффектов

ТАБЛИЦА 5.7. Расчетные значения теплот сольватации карбокатионов в воде и метаноле (в кДж · моль<sup>-1</sup>)

Карбокатион	Растворитель	
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	255	278
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	226	247
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	209	234
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	193	220
<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	167	193

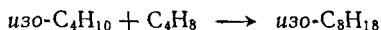
реакций данного карбкатиона и разных карбкатионов в данной реакции. Свойства карбкатиона, находящегося в паре с противоионом, могут, по-видимому, сильно зависеть от свойств аниона.

## 6. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОАЛКАНОВ АЛКЕНАМИ

Процесс алкилирования изобутана применяется в нефтеперерабатывающей промышленности с целью получения высокооктанового компонента бензина. Этот процесс дает компонент бензина с наиболее высоким октановым числом. В качестве катализатора в промышленности используют серную кислоту и фтороводород.

### 6.1. ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

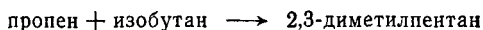
Алкилирование изобутана алкенами идет с выделением 75—95 кДж·моль<sup>-1</sup> теплоты в зависимости от вида алкена и образующегося изоалкана. Для реакции



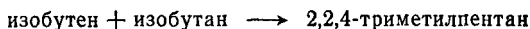
в зависимости от строения применяемого бутена и получающегося углеводорода изменение энергии Гиббса в стандартных условиях положительно при температурах выше 142—295 °С. В ряду этилен — пропен — бутены — пентены константа равновесия реакции алкилирования при данной температуре уменьшается. Так, константы равновесия равны: 1,64 · 10<sup>9</sup> при 300 К и 2,99 · 10<sup>2</sup> при 500 К для реакции



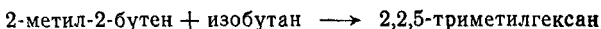
3,9 · 10<sup>8</sup> при 300 К и 34,5 при 500 К для реакции



1,43 · 10<sup>5</sup> при 300 К и 0,617 при 500 К для реакции

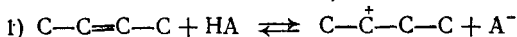


4,3 · 10<sup>3</sup> при 300 К и 7,45 · 10<sup>-2</sup> при 500 К для реакции

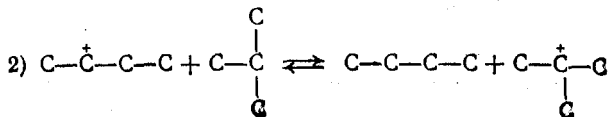


При 300 К все эти реакции могут протекать до конца.

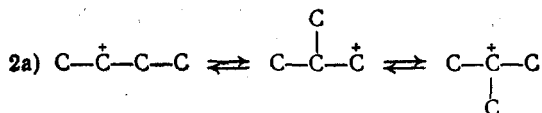
Алкилирование протекает по карбкатионному механизму. Рассмотрим механизм алкилирования на примере реакции изобутана с 2-бутеном. Первая стадия реакции — протонирование алкена:



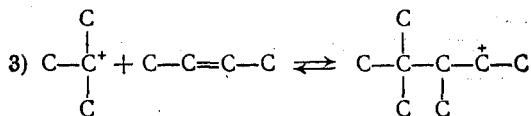
При высоком соотношении изобутан : бутен в реакционной зоне бутильный катион в основном реагирует с изобутаном:



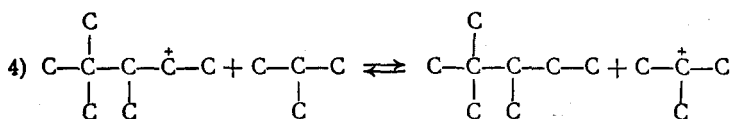
Возможна также изомеризация:



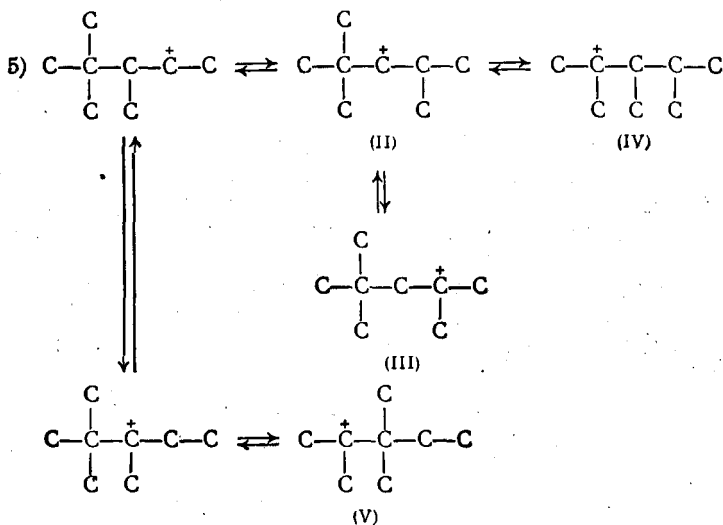
Образовавшийся по реакциям 2) или 2a) третичный бутильный карбокатион вступает в реакцию с бутеном:



Октильный ион (I) может вступать в следующие реакции. При высокой концентрации в реакционной зоне изобутана при отрыве гидрид-иона образуется 2,2,3-триметилпентан:

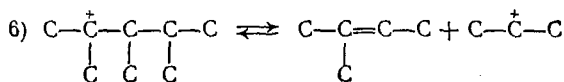


До реакции (4) октильный ион может изомеризоваться:

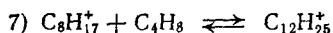


Стабилизация октильных ионов (II), (III), (IV) и (V) приводит к образованию 2,2,4-триметилпентана — из ионов (II) и (III); 2,3,4-триметилпентана — из иона (IV); 2,3,3-триметилпентана — из

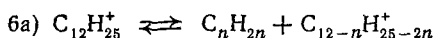
иона (V). Октильные ионы могут также распадаться. Однако ионы (I) и (II) могут распадаться (не считая распада иона (I) по реакции, обратной реакции 3) его образования) только с отщеплением метильного иона, что при невысоких температурах практически невозможно в результате очень высокой эндотермичности распада (см. табл. 5.6). Распад карбокатиона (V) с отщеплением этильного иона также весьма эндотермичен. Распад иона (III) может не учитываться, так как он только равносителен изомеризации бутена. Наименее эндотермичен и в условиях реакции в некоторой степени может протекать распад иона (IV), приводящий к образованию пентена и изопропильного карбокатиона, далее по реакции, аналогичной реакции 4), превращающегося в пропан, или присоединяющегося к молекуле 2-бутена:



При реакции октильных карбокатионов с бутеном образуются ионы  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^+$ :



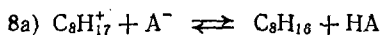
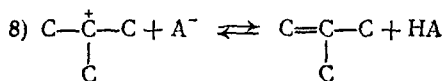
Додецильные карбокатионы могут вступать в реакции, аналогичные реакциям октильных ионов, превращаясь в смесь изоалкановых углеводородов  $\text{C}_{12}$  в результате реакций, аналогичных реакциям 4), или распадаясь по реакции, аналогичной реакции 6). По реакции



наиболее вероятно образование третичных карбокатионов  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_7$  и соответственно алкенов  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_5$ . Образование третичного иона  $\text{C}_4$  и ионов  $\text{C}_8$  не влияет на состав продуктов реакции, а образование ионов  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  происходит значительно труднее и может не учитываться.

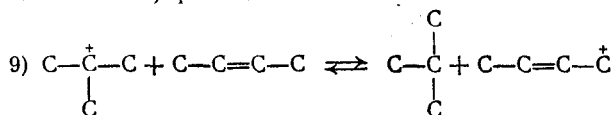
Образующиеся алкены и карбокатионы реагируют аналогично 2-бутену и третичному бутильному карбокатиону.

Карбокатионы могут передать протон аниону кислоты:

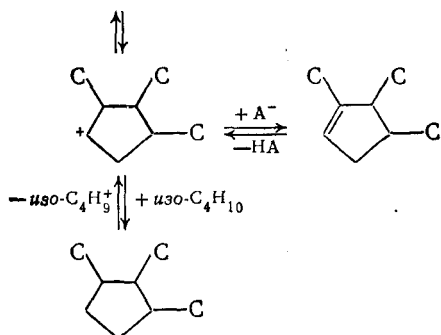
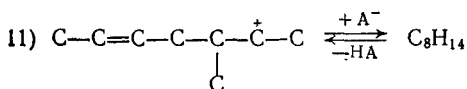
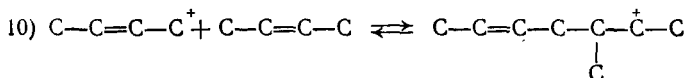


Образующиеся алкены вступают в реакцию алкилирования изобутана так же, как и исходный бутен. Кроме того, при взаимодействии карбокатионов с алкенами возможна наряду с реак-

цией.присоединения 3) реакция:



При высокой концентрации изобутана карбокатион  $\text{C}_4\text{H}_7^{\dagger}$  реагирует по реакции, обратной прямой реакции 9). При реакциях



образуется сложная смесь углеводородов, включающая циклоалканы, циклоалкены (и диены).

Карбокатионы могут также отрывать гидрид-ион от третичного атома углерода в изоалканах — продуктах реакции с последующим вступлением образующихся карбокатионов в уже рассмотренные реакции.

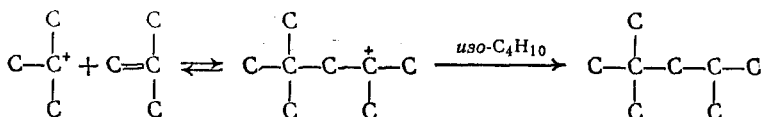
Сочетание реакций 3), 4) и 5) дает цепной процесс, описываемый стехиометрическим уравнением:



С реакцией 4) для октильных карбокатионов конкурируют реакции 6), 7), 8а) и 9). Чем больше отношение  $[\text{изо-C}_4\text{H}_{10}] : [\text{C}_4\text{H}_8]$  в реакционной зоне, тем, очевидно, роль реакций 7) и 9) меньше. Повышение концентрации изобутана в реакционной зоне подавляет также мономолекулярные реакции карбокатионов 6) и 8). Для подавления расходования продуктов реакции в результате реакций с ними карбокатионов в реакционной зоне должно быть также высокое соотношение  $[\text{изо-C}_4\text{H}_{10}] : [\text{изо-C}_8\text{H}_{18}]$ .

При высоком отношении  $[\text{изо-C}_4\text{H}_{10}] : [\text{C}_4\text{H}_8]$  и малой концентрации бутена в реакционной зоне третичный бутильный карбокатион превращается по реакции 8) в 2-метилпропен, затем всту-

пающий в реакцию



По существу в этом случае происходит самоалкилирование изобутана по суммарной реакции:



Таким образом, наряду с основной реакцией алкилирования изобутана алкеном могут протекать в большей или меньшей степени, определяемой условиями процесса, побочные реакции, приводящие к образованию продуктов, более легких и более тяжелых, чем целевой продукт.

## 6.2. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ

Чтобы судить о влиянии переменных параметров процесса алкилирования на его результаты, целесообразно выяснить, в какой фазе он протекает и какая стадия контролирует его скорость.

Так как кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HF}$ ), применяемые в качестве катализаторов, в очень малой степени растворимы в углеводородной фазе, и малая полярность углеводородов приводит к невозможности существования в углеводородной среде ионов, не находящихся в парах с противоионом, реакция протекает главным образом в кислотной фазе; роль реакции в углеводородной фазе не может быть существенной. Растворимость алкенов в кислотах много больше растворимости изобутана. Поэтому протекание реакции в кинетической области невозможно: в этом случае независимо от соотношения концентраций изобутана и алкенов в углеводородной фазе концентрация изобутана в кислотной фазе намного меньше концентрации алкена, что делает побочные реакции, в частности полимеризацию, более вероятными, чем основную. Процесс алкилирования лимитируется массопередачей реагентов из углеводородной фазы в кислотную, и скорость его, следовательно, пропорциональна поверхности раздела фаз.

Снижение активности катализатора ниже некоторого предела, обеспечивающего протекание реакции в тонкой пленке кислоты с такой скоростью, что концентрация алкенов в реакционной зоне много ниже концентрации насыщения, приводит к интенсивному протеканию полимеризации алкенов. Эти особенности процесса алкилирования являются определяющими и позволяют вместе с рассмотренными данными о механизме собственно реакции, достаточно полно проанализировать влияние различных факторов на результаты процесса алкилирования.

### 6.2.1. Катализаторы

Ниже приведены данные о физико-химических свойствах серной кислоты и фтороводорода — катализаторов алкилирования изобутана алкенами:

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1836,5 (98%); 1830,5 (100%)	980 (при 12 °С); 954,6 (при 25 °С)
Температура, °С плавления	0,1 (98%); 5,7 (99%); 10,4 (100%)	—83,4
кипения	332,4 (98%); 296,2 (100%)	19,4
Вязкость, мПа·с	24,5 (при 25 °С); 33,0 (при 15 °С)	0,53 (при 0 °С)
Поверхностное натяже- ние, Н/м	55 · 10 <sup>-3</sup> (при 20 °С)	10,1 · 10 <sup>-3</sup> (при 0 °С); 8,6 · 10 <sup>-3</sup> (при 18 °С)
Диэлектрическая по- стоянная	114 (при 20 °С)	84 (при 0 °С); 60 (при 19 °С)
Функция кислотности	—12,2 (100%);	—10,2 (100%);
Гаммета	—9,85 (95%); —8,92 (90%)	—8,9 (98%)
Массовая растворимость при 26,6 °С, % изобутана	0,100 (99,5%); 0,070 (98,7%); 0,040 (96,5%)	2,7 (100%, при 13 °С)
в изобутане	—	0,44

Серная кислота обладает значительно большей протонодонорной активностью, чем фтороводород — для 100 % кислот на два порядка выше. Однако уровень значений диэлектрических постоянных таков, что в обеих кислотах концентрация ионных пар незначительна, полярность растворителей обеспечивает независимость противоионов друг от друга. Значительно более высокие плотности, вязкость и поверхностное натяжение серной кислоты намного усложняют создание высокой поверхности раздела между фазами кислота — углеводороды по сравнению со фтороводородом. Особенно важным отличием фтороводорода является значительно большая (примерно на порядок) растворимость в нем изобутана. Скорость растворения алкенов в кислотах гораздо больше, чем изобутана.

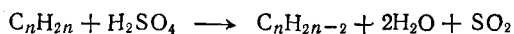
В результате больших скорости растворения и растворимости изобутана во фтороводороде соотношение изобутан : алкен в реакционной зоне (в пленке кислоты, в которой идет реакция) значительно выше, чем в случае серной кислоты. Поэтому роль побочных реакций при применении в качестве катализатора фтороводорода меньше, чем при катализе серной кислотой. В результате выход основных продуктов реакции при фтороводородном алкилировании значительно выше, чем при сернокислотном (табл. 6.1).

Значительно меньшая роль побочных реакций при фтороводородном алкилировании позволяет проводить процесс без искусственного охлаждения.

**ТАБЛИЦА 6.1. Состав продуктов сернокислотного и фтороводородного алкилирования**

Продукты	Объемный выход, % (на депентанизованный алкилат)	
	сернокислотное алкилирование (четыре образца)	фтороводородное алкилирование (один образец)
Гексаны	6,8—8,8	2,1
Гептаны	6,7—7,5	4,5
Октаны	67,0—73,1	83,6
Нонаны и более высокомолекулярные алканы	9,8—19,2	9,8

По мере использования кислот их концентрация снижается вследствие разбавления водой, содержащейся в сырье, и продуктами взаимодействия с углеводородами. Разбавление кислот водой снижает их протонодонорную активность очень сильно, разбавление углеводородными продуктами — в значительно меньшей степени. Поэтому для характеристики активности катализатора важна не столько концентрация кислоты, сколько содержание в ней воды. Серная кислота разбавляется водой не только содержащейся в сырье, но и образующейся в результате окисления углеводородов по реакции:



По мере использования серной кислоты в ней накапливаются помимо воды продукты окисления и сульфирования ненасыщенных углеводородов, и 88—90 % кислоту выводят из процесса. Этот предел разбавления используемой серной кислоты определяется следующим. Во-первых, по мере накопления в кислоте воды ухудшается растворимость в ней изобутана. Во-вторых, разбавление кислоты вызывает опасность коррозии оборудования. Наконец, снижается протонодонорная активность кислоты. Все эти причины возникают, в первую очередь, в результате разбавления кислоты водой, и если доля воды в кислотной фазе мала, то концентрация используемой кислоты может быть и несколько ниже указанной. Верхний предел содержания серной кислоты составляет 98 % и определяется тем, что кислота более концентрированная имеет высокую температуру кристаллизации и повышенную активность относительно окисления и сульфирования углеводородов.

В свежей серной кислоте изобутан растворяется хуже, чем в кислоте, разбавленной небольшим количеством продуктов сульфирования и окисления ненасыщенных углеводородов, образующихся в результате побочных реакций и растворяющихся в кислоте. Поэтому результаты алкилирования в первые часы работы свежей кислоты постепенно улучшаются и достигают максимальных при 95—96 % кислоте. Растворимость изобутана в кислоте повышается и результаты алкилирования улучшаются при добавлении к



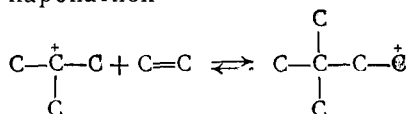
свежей кислоте органических продуктов, выделенных из отработанной кислоты. Применяют также специально синтезируемые добавки к кислоте, повышающие растворимость в ней изобутана. Расход серной кислоты в зависимости от параметров процесса составляет 60—250 кг/м<sup>3</sup> алкилата.

Фтороводород при взаимодействии с алкенами и особенно диенами дает фториды, частично растворимые в нем. Алкилфториды разлагаются при нагревании до  $\approx 215^\circ\text{C}$ , от воды и неразлагающихся фторидов фтороводород легко отделяется перегонкой. Используемая в процессе кислота содержит 80—90 % HF и менее 1 % воды. Расход фтороводорода составляет всего примерно 0,7 кг/м<sup>3</sup> алкилата и обусловлен в основном неполной регенерацией при перегонке из углеводородных потоков и выделением из них при защелачивании.

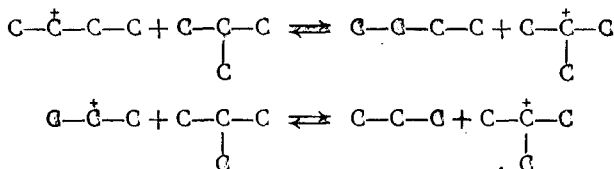
Несмотря на ряд существенных преимуществ фтороводорода перед серной кислотой как катализатора алкилирования высокая токсичность ограничивает применение фтороводородного алкилирования.

## 6.2.2. Сырье

Рассмотрим вначале влияние на результаты процесса вида олефина, используемого для алкилирования изобутана. При присоединении третичного бутильного иона к молекуле этилена образуется первичный карбокатион



в результате чего реакция сильно эндотермична в отличие от присоединения трет-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> к любому другому алкену. Поэтому алкилирование изобутана этиленом при использовании в качестве катализатора серной кислоты и фтороводорода не протекает. Сравним реакции, протекающие при алкилировании изобутана бутеном и пропеном. Реакции



в газовой фазе имеют одинаковый тепловой эффект. Однако так как меньший ион сольватируется сильнее, в растворе кислоты реакция пропильного карбокатиона с изобутаном должна идти с меньшим тепловым эффектом, чем реакция бутильного иона и, следовательно, с меньшей скоростью. Поэтому возможность вступления пропильного иона в реакцию с пропеном должна быть при про-

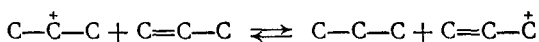
чих равных условиях выше, чем бутильного иона с бутеном. В результате при относительно невысокой концентрации изобутана в реакционной среде, достаточной для алкилирования бутеном, пропен может не вступать в реакцию алкилирования.

Действительно, при 20°C в присутствии 97 %-ной серной кислоты и условиях, при которых бутены хорошо алкилируют изобутан, алкилирование пропеном не идет совсем или идет с малой скоростью. Для подавления полимеризации требуется более высокое содержание изобутана, чем при алкилировании бутенами. В условиях, когда содержание изобутана достаточно для протекания алкилирования, выход высококипящих продуктов при алкилировании изобутана пропеном значительно выше, чем при алкилировании бутенами, а скорость реакции меньше (табл. 6.2).

**ТАБЛИЦА 6.2.** Состав алкилатов при алкилировании изобутана индивидуальными алкенами в присутствии фтороводорода

Показатели	Пропен	Изобутен	1-Бутен	2-Бутен
Температура алкилирования, °C	10,6	12,8	11,7	10,6
Время контакта, мин	11,6	5,2	2,9	3,8
Отношение изобутан : алкен	4,67	5,16	4,75	5,57
Объемный выход, % (на депентанизованный алкилат				
C <sub>6</sub>	1,59	2,42	0,55	2,99
C <sub>7</sub>	50,69	5,05	3,04	3,75
C <sub>8</sub>	7,58	84,99	90,80	85,78
алканы > 125 °C	40,22	7,64	5,52	7,50

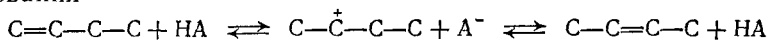
Повышение вероятности реакции пропильного иона с пропиленом относительно реакции с изобутаном увеличивает возможность образования алкенильного карбкатиона:



Алкенильный карбкатион при дальнейших реакциях дает высоконенасыщенные продукты, прочно связываемые катализатором. В результате этого при сернокислотном алкилировании расход серной кислоты значительно возрастает.

Смесь изогептанов имеет октановое число на 4—5 пунктов меньше, чем смесь изооктанов, и алкилат, получаемый при алкилировании изобутана бутенами, имеет более высокое октановое число, чем алкилат, получаемый при использовании смеси бутенов с пропеном.

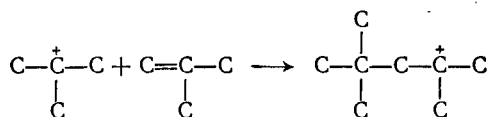
1 и 2-Бутены в растворе кислоты при обычных условиях алкилирования измеризуются со скоростью, большей скорости алкилирования



Поэтому они находятся в кислотной фазе в отношении, определяемом термодинамическим равновесием ( $\approx 90\%$  2-бутена) не-

зависимо от концентрации их в углеводородной фазе. В результате выходы и составы алкилатов при алкилировании 1- и 2-бутенами очень близки, различия связаны с большей скоростью растворения в кислоте 2-бутена (примерно в 2 раза).

При алкилировании 2-метилпропеном первично образуется третичный ион:



Можно было бы ожидать повышенного выхода 2,2,4-триметилпентана. Фактически содержание его в алкилате не выше, а выход алкилата на превращенный алкен ниже, чем при алкилировании неразветвленными бутенами. Определяется это тем, что 2-метилпропен растворяется в кислоте со значительно большей скоростью, чем 1- и 2-бутены (скорость растворения 2-метилпропена

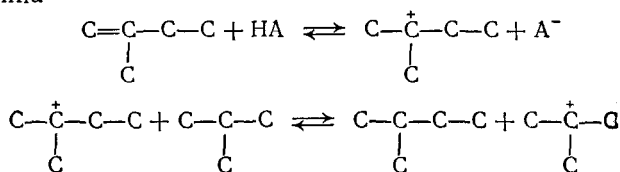
**ТАБЛИЦА 6.3.** Результаты алкилирования изобутана бутенами в присутствии 96%-ной серной кислоты при 7°С и объемной скорости подачи алкена 0,22 ч<sup>-1</sup>

Показатели	2-Метилпропен	2-Бутен	1-Бутен
Массовый выход алкилата, % (на алкен)	158	180—185	180—185
Массовый состав алкилата, %			
изопентан	6,42	2,67	3,00
метилпентаны	4,01	3,52	3,42
2,4-диметилпентан	3,41	2,11	2,33
2,3-диметилпентан	2,29	1,23	1,29
всего C <sub>5</sub> —C <sub>7</sub>	16,13	9,53	10,04
2,2,4-триметилпентан	29,14	31,14	31,05
диметилгексаны	9,68	9,16	11,23
2,2,3-, 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентаны	23,49	42,24	39,80
всего C <sub>8</sub>	62,31	82,54	82,08
нонаны	7,50	2,74	2,81
деканы	14,03	5,19	5,07
всего > C <sub>8</sub>	21,53	7,93	7,38

в 15—40 раз больше, чем 2-бутена). В результате при прочих равных условиях соотношение содержания изобутана и алкена в пленке кислоты меньше и взаимодействие октильного иона с алкеном происходит в большей степени. Поэтому выход фракций углеводородов, содержащих меньше и больше восьми атомов углерода в молекуле, повышен относительно алкилирования неразветвленными бутенами, расход серной кислоты при алкилировании выше (табл. 6.3).

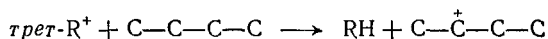
При алкилировании изобутана пентенами и алкенами с большим числом атомов углерода в молекуле образующиеся карбокатионы распадаются с тем большей относительной скоростью, чем больше атомов углерода в ионе. В результате содержание фракций прямого алкилирования в алкилате обычно невелико. Велика

роль в этом случае также реакции перераспределения водорода, особенно если исходный алкен имеет изостроение. В результате реакций типа

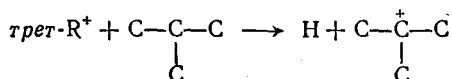


образуется алкан, соответствующий исходному алкену или его изомеру. Так, при алкилировании изобутана метилбутенами в тех же условиях, что и бутенами (см. табл. 6.3), выход изопентана составляет 17—19% на алкилат, а выход нонанов — 15—19%.

Бутан в реакцию алкилирования при обычно применяемых температурах не вступает, так как реакция



значительно эндотермичнее реакции



и скорость ее много меньше. Наличие бутана в сырьевой смеси снижает концентрацию изобутана в углеводородной фазе и в результате — скорость его поступления в кислотную фазу; поэтому увеличение содержания бутана в сырье ухудшает качество алкилата, при сернокислотном алкилировании возрастает расход кислоты.

Применять в качестве алкилируемого изоалкана изопентан нецелесообразно, так как он является ценным высокооктановым компонентом бензина.

Диены, содержащиеся в сырье, образуют сложные продукты взаимодействия с серной кислотой и остаются в кислотной фазе, разбавляя кислоту, что увеличивает ее расход. По некоторым данным, на 1 кг диенов сырья расходуется 20 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поэтому диены не должны содержаться в сырье.

### 6.2.3. Температура

Для термодинамически равновесных смесей алканов повышение температуры увеличивает содержание малоразветвленных структур, что связано со снижением октанового числа (табл. 6.4).

Повышение температуры при алкилировании увеличивает вероятность распада карбокатионов, что приводит к увеличению содержания в алкилате алканов с меньшим, чем в основном продукте, числом атомов углерода в молекуле. Это приводит к снижению октанового числа алкилата. Снижение октанового числа с возрастанием температуры алкилирования происходит приблизительно линейно на 0,1 пункт/°С.

В пределах применяемых температур диэлектрические постоянные серной кислоты и фтороводорода настолько высоки, что ассоциация противоионов в ионные пары не происходит. Снижение вязкости кислот с повышением температуры при прочих равных условиях ускоряет массопередачу между фазами, и скорость реакции возрастает.

В случае сернокислотного алкилирования повышенные температуры больше 15°C сильно интенсифицирует реакции окисления и сульфирования, в результате чего резко возрастает расход кислоты. При температуре ниже 5°C сильно увеличивается вязкость кислоты, что затрудняет создание эмульсии кислота — углеводороды. Этим определяются температурные пределы сернокислотного алкилирования и обычно оно проводится при 7—10°C. Фтороводородное алкилирование наиболее экономично проводить при отводе тепла реакции и охлаждении реагентов водой, что соответствует температурному интервалу 25—40°C.

**ТАБЛИЦА 6.4. Молярный состав равновесной смеси алканов C<sub>8</sub> (в %)**

Углеводород	Температура, °C		
	25	127	227
Октан	1,5	4,0	6,9
Метилгептаны	17,0	27,9	36,1
Этилгексаны	2,0	4,6	6,4
Диметилгексаны	67,0	52,3	42,4
Метилэтилпентаны	0,8	1,5	1,9
Триметилпентаны	11,5	9,5	7,3
Тетрамтилбутан	0,4	0,2	0,1

#### 6.2.4. Содержание изобутана

Высокое значение отношения изобутан : алкены в реакционной пленке кислоты, как следует из рассмотрения механизма алкилирования, обеспечивает подавление реакций ионов с алкенами. Это приводит к повышению выхода алкилата на прореагировавшие алкены, улучшению его качества и снижению расхода серной кислоты вследствие подавления образования диенов. При фтороводородном алкилировании уменьшается образование растворимых в кислоте фторидов. Для подавления реакций карбокатионов с продуктами алкилирования, приводящих их к вторичному алкилированию и деструкции, в зоне реакции должно быть высоким значение отношения изобутан : алкилат. При разделении кислотной и углеводородной фаз отстаиванием алкены присутствуют только в следовых количествах, и вторичное алкилирование изоалканов алкилата невозможно. Однако возможно протекание автоалкилирования изоалканов алкилата и их деструкция, что приводит к снижению выхода и качества алкилата и увеличению расхода кислоты. Поэтому высокое значение отношения изобутан : продукты важно и в отстойной зоне.

Содержание изобутана в пленке кислоты, по-видимому, пропорционально содержанию его в углеводородной фазе. Значение отношения изобутан : алкены в углеводородной фазе не является полной характеристикой, так как не учитывает содержание нор-

мальных алканов, снижающих содержание изобутана в углеводородном потоке на выходе из реактора.

Минимальное значение отношения изобутан:алкены, при котором удается проводить сернокислотное алкилирование, составляет  $\approx 3:1$ , при этом очень велик расход серной кислоты (до 250 кг/т алкилата). Возрастание отношения изобутан:алкены на границе раздела фаз непрерывно повышает выход и качество алкилата и снижает расход кислоты до очень высоких — порядка  $(400 \div 700):1$  — значений. Концентрация изобутана на выходе из реактора не должна быть меньше  $\approx 60\%$ . При применении в качестве катализатора фтороводорода вследствие значительно лучшей растворимости в нем изобутана требования к содержанию изобутана значительно ниже, хорошие результаты алкилирования получаются при меньших отношениях изобутан:алкены, но и в этом случае увеличение содержания изобутана повышает качество алкилата и его выход.

### 6.2.5. Контакт между фазами и время реакции

Для обеспечения быстрого подвода изобутана в кислотную фазу и вывода продуктов алкилирования в углеводородную фазу необходима большая удельная поверхность раздела ( $\text{см}^2/\text{см}^3$ ) между ними. Для этого нужно создать эмульсию при интенсивном механическом (сернокислотное алкилирование) или гидродинамическом (фтороводородное алкилирование) перемешивании. Эмульгирование реакционной смеси при заданных параметрах перемешивания дает большую удельную поверхность раздела фаз в том случае, когда сплошной фазой является кислота.

Поэтому при проведении алкилирования в эмульсии углеводородов (дисперсная фаза) в кислоте (сплошная фаза) результаты оказываются лучшими, чем в случае эмульсии кислоты в углеводородной фазе. Вероятно, это отчасти связано и с более эффективным отводом тепла реакции, предотвращающим местные перегревы, так как теплопроводность кислоты значительно больше теплопроводности углеводородной фазы. Для полного увлечения углеводородной фазы в эмульсию объем кислоты должен составлять 50—60% общего объема. Удельная поверхность эмульсии увеличивается с возрастанием интенсивности перемешивания, но при большой частоте вращения мешалки перестает зависеть от нее.

Кроме того, создание чрезмерно дисперсной эмульсии может отрицательно повлиять на результаты алкилирования из-за увеличения времени разрушения эмульсии при отстаивании, что приводит к значительному превращению алкилата в результате вторичных реакций. Однако в промышленной практике чрезмерная интенсивность перемешивания не достигается.

Реактор алкилирования является реактором идеального смешения. С учетом особенностей процесса алкилирования, требующих большого содержания изобутана, его целесообразно прово-

диль в трех-пяти реакторах, питаемых последовательно кислотой и изобутаном (смесью изобутана и алкилата для второго и последующих реакторов) и параллельно — сырьем.

Время реакции определяется интенсивностью смешения фаз и другими параметрами процесса. Для сернокислотного алкилирования оно составляет 20—30 мин, для фтороводородного в результате значительно большей скорости массообмена между фазами — в 1,5—3 раза меньше.

### 6.2.6. Давление

Единственная роль давления в процессе — обеспечить пребывание углеводородов в жидкой фазе.

## 7. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТА БЕНЗИНА

Процесс полимеризации применяется в нефтеперерабатывающей промышленности в основном для переработки пропена в полимербензин, представляющий смесь главным образом ди-, три- и тетрамеров пропена с октановым числом  $\approx 80$  по моторному методу. Возможны также получение ди- и тримеров бутенов и полимеризация смешанного сырья, содержащего пропен и бутены. Катализаторы процесса приготавливают на основе фосфорной кислоты.

### 7.1. ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

В табл. 7.1 приведены некоторые характеристики пропена и бутенов при реакциях полимеризации. Тепловые эффекты полимеризации составляют  $\approx 71 \pm 8$  кДж·моль<sup>-1</sup> полимеризовавшегося

ТАБЛИЦА 7.1. Тепловые эффекты и изменение стандартной энергии Гиббса при реакциях полимеризации пропена и бутенов

Реакция	Тепловой эффект, кДж·моль <sup>-1</sup> полимера		Изменение стандартной энергии Гиббса, кДж·моль <sup>-1</sup>	
	300 К	600 К	300 К	600 К
2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → 1-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	+82	+80	-38	+7
3 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → 1-C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	+165	+160	-75	+15
4 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → 1-C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	+251	+240	-112	+24
2 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> → 1-C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	+82	+80	-39	+5
3 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> → 1-C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	+164	+160	-76	+11
2 2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> → 1-C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	+69	+63	-27	+12
3 2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> → 1-C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	+143	+134	-58	+22

алкена. При температурах до 500—550 К в стандартных условиях полимеризация идет с уменьшением свободной энергии Гиббса.

Энергия Гиббса образования соответствующих изоалкенов на 2—19 кДж·моль<sup>-1</sup> ниже, чем 1-алкенов нормального строения, и снижение стандартной энергии Гиббса при полимеризации с образованием разветвленных алкенов соответственно больше. С увеличением давления равновесная степень полимеризации возрастает (табл. 7.2).

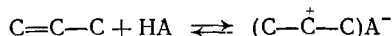
**ТАБЛИЦА 7.2. Зависимость термодинамически возможной степени превращения пропена по реакции  $2C_3H_6 \rightleftharpoons 1-C_6H_{12}$  от давления**

Температура, К	Степень превращения, %			
	0,1 МПа	0,5 МПа	1 МПа	10 МПа
400	98	98	99	99
500	84	95	98	98
600	36	73	88	92
700	7	38	68	76

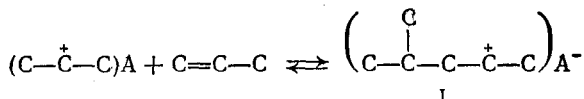
При использовании жидкого катализатора реакция идет в пленке кислоты и часть ионных пар может диссоциировать на кинетически независимые ионы.

Механизм полимеризации может быть описан следующей схемой.

1) Протонирование алкена:

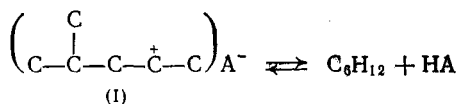


2) Присоединение карбкатиона по  $\pi$ -связи к молекуле алкена:



Тепловой эффект этой реакции около нуля, если считать, что прочности связей  $C_3H_7^{+} - A^{-}$  и  $C_6H_{13}^{+} - A^{-}$  одинаковы. Фактически меньший ион взаимодействует с анионом, вероятно, сильнее, и реакция эндотермична.

3) Передача протона катализатору:

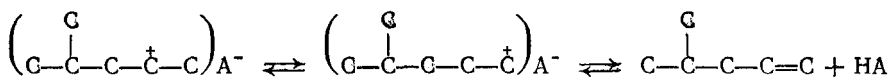


В результате этой реакции образуются алкены:

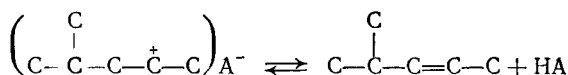




Если бы оба гексена получались из иона (I), то выход 4-метил-2-пентена должен был быть больше, чем выход 4-метил-1-пентена, так как в первом случае тепловой эффект реакции несколько (на 6—8 кДж·моль<sup>-1</sup>) выше. Фактически выход 4-метил-1-пентена примерно в 4 раза выше, чем 4-метил-2-пентена. Вероятно, это связано с образованием 4-метил-1-пентена по схеме:

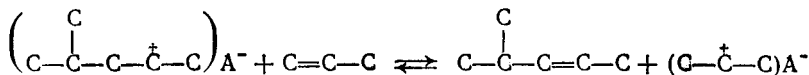


Изомеризация вторичного иона в первичный связана с затратой  $\approx 80$  кДж·моль<sup>-1</sup> тепла. Но вторая стадия идет с тепловым эффектом, большим, чем при реакции

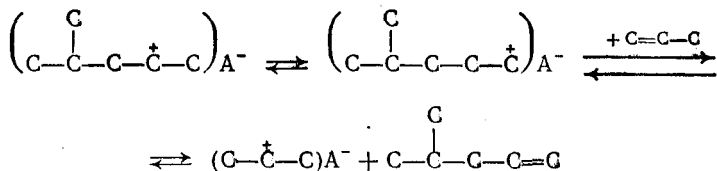


примерно на 65 кДж·моль<sup>-1</sup>. Поэтому, если изомеризация идет быстрее передачи протона, этот путь реакции должен быть более быстрым.

4) Протон передается молекуле исходного алкена:

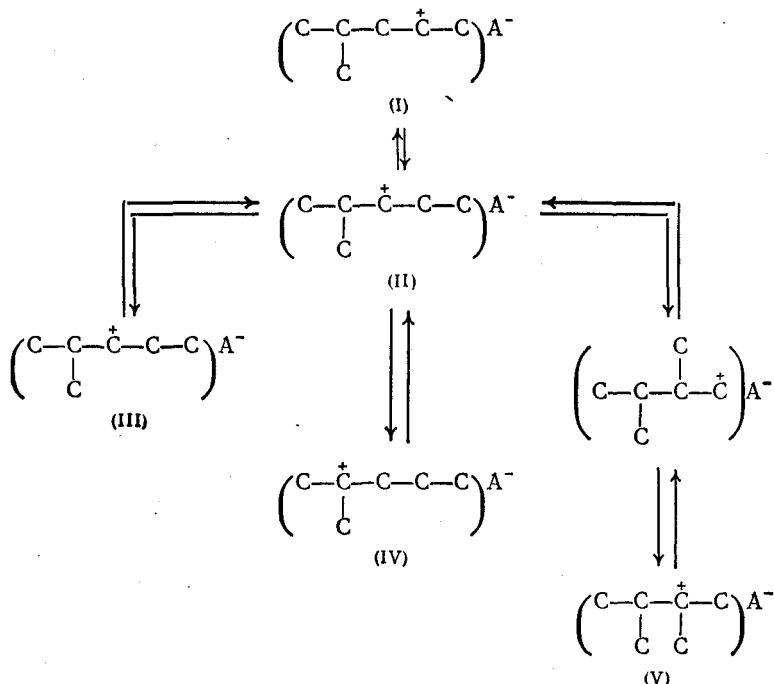


или



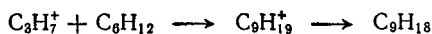
Соотношение теплот реакции передачи протона карбокатионом (I) пропену с образованием 4-метил-1-пентена и 4-метил-2-пентена такое же, как и при передаче протона катализатору. Реакции 3) и 4) приводят к одинаковым продуктам, и указать, какая из них реально протекает, затруднительно. Реакция 4) экзотермична, а равновесие реакции 3), по-видимому, довольно сильно смещено вправо, так как кислотность катализатора относительно невелика. Видимо, реакция 3) протекает с большей скоростью, так как эта реакция мономолекулярная, с высоким значением предэкспоненты в выражении константы скорости, а реакция 4) — реакция второго порядка, разница же в энергиях активации их не должна быть большой.

5) Изомеризация гексильного иона до отделения от катализатора в виде гексена ион (I) может изомеризоваться:

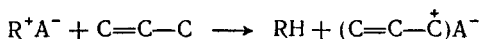


При передаче карбокатионами (II) — (V) протона катализатору образуются 2-метил-2-пентен, 2-метил-3-пентен, 3-метил-2-пентен, 2-метил-1-пентен, 2,3-диметил-1-бутен и 2,3-диметил-2-бутен.

Ионы  $\text{C}_6$  далее могут реагировать так же, как ионы  $\text{C}_3$  с пропенем, что приводит к образованию нонильных карбокатионов и при их стабилизации — к смеси ноненов. Кроме реакций, рассмотренных для ионов  $\text{C}_6$ , может проходить распад ионов  $\text{C}_9$ , так как он значительно менее эндотермичен. Наиболее энергетически выгоден распад ионов  $\text{C}_9$  с образованием *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9^+$  +  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  и *трет*- $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$  +  $\text{C}_4\text{H}_8$ . Распад ионов  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^+$ , образующихся в следующей стадии полимеризации, приводит к образованию гептенов и октенов; в результате образуются полимеры с числом атомов углерода в молекуле, не кратным трем. Образование полимеров может идти и при вторичных реакциях типа:

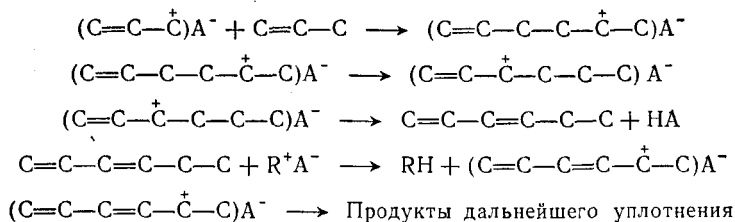


6) Отрыв гидрид-иона. При реакциях

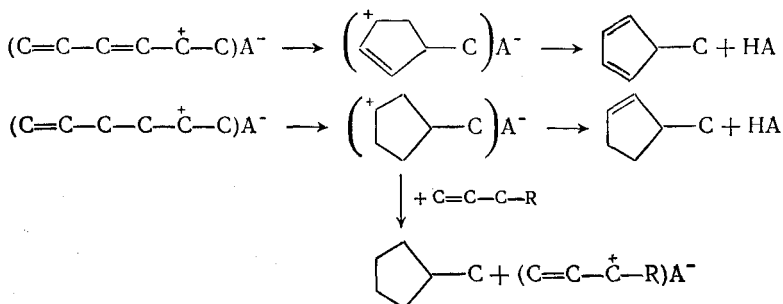


образуются алкенильные ионы и алканы. Дальнейшие превращения алкенильных ионов ведут к образованию высоконенасыщен-

ных продуктов, прочно связанных с поверхностью катализатора. Эти превращения могут идти по схеме следующего типа:



Наблюдается также образование небольшого количества циклоалканов и циклоалкенов, видимо, в результате реакций следующего типа:



## 7.2. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ

### 7.2.1. Катализатор

Полимеризация алкенов  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  с получением смеси изоалкенов, перегоняющихся в пределах температур кипения бензина, катализируется разнообразными катализаторами катионной полимеризации. Практическое применение имеют главным образом два катализатора на основе фосфорной кислоты.

При растворении  $\text{P}_2\text{O}_5$  в воде образуется гамма фосфорных кислот. При массовой концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  72,4 % состав раствора соответствует ортофосфорной кислоте  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , плотность которой 1870 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления 42,3°C, кипения 255,3°C. При увеличении содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  образуется ряд полифосфорных кислот, имеющих до 10<sup>5</sup> атомов фосфора в молекуле. Раствор, содержащий 79,7 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  (110 % по  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), имеет состав  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и называется пирофосфорной кислотой. Фактически кислота с таким содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  представляет собой смесь 14 % ортофосфорной кислоты, 38 % пирофосфорной, 23 % три-, 13 % тетра-, 7 % пента-, 2 % гекса-, 1 % гепта- и следов октафосфорной кислот. Такая кислота плавится при 61°C и кипит при 427°C. Сила фосфорных кислот возрастает с повышением доли  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Функция кислотности Гаммета составляет -4,66 для кислоты с 72,4 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  (100 %

$\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и  $-5,72$  для кислоты с  $80\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\approx 110\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Для  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , хемосорбированной на  $\text{SiO}_2$ ,  $H_0 = -5,6 \div -8,2$ .

Активность фосфорной кислоты в качестве катализатора полимеризации растет с повышением ее концентрации (рис. 7.1), но в меньшей степени, чем кислотность. Так, повышение содержания  $\text{H}_3\text{PO}_4$  со  $100$  до  $110\%$  увеличивает кислотность примерно в  $10$  раз и константу скорости реакции — приблизительно в  $3$  раза. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты ведет к ускорению дезактивации катализатора в результате накопления на нем смолообразных продуктов; оптимально для процесса  $108$ — $110\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Давление насыщенных паров воды над кислотой при температуре реакции тем выше, чем ниже концентрация кислоты (рис. 7.2). Если сырье не содержит паров воды, то кислота дегидратируется и концентрация ее повышается. Если в сырье повышено содержание водяного пара, то концентрация кислоты и ее активность уменьшаются. Поэтому для поддержания заданной концентрации кислоты необходимо точно регулировать влажность сырья.

Фосфорная кислота в качестве катализатора полимеризации используется в двух разновидностях. *Твердая фосфорная кислота* готовится пропиткой порошка кизельгура (*инфузорная земля*, аморфный оксид кремния) раствором ортофосфорной кислоты с последующим формованием таблеток и их прокаливанием при  $300$ — $400^\circ\text{C}$ . Фосфорная кислота связывает порошок кизельгура, и таблетки имеют достаточную прочность, но при увлажнении вследствие снижения вязкости кислоты их механическая прочность резко снижается. Приблизительный состав катализатора  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Фосфорная кислота частично химически связана с оксидом кремния, а частично физически адсорбирована. Катализатор *жидкая фосфорная кислота на кварце* представляет собой кварцевый песок, на который нанесена пленка кислоты. Этот ка-

кислотный катализатор

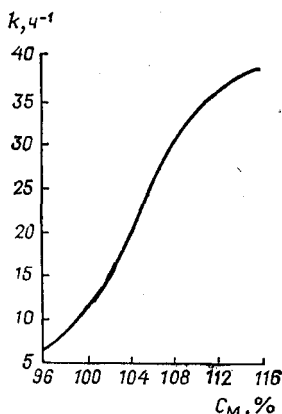


Рис. 7.1. Зависимость скорости полимеризации пропена ( $k$ ) от массового содержания фосфорной кислоты.

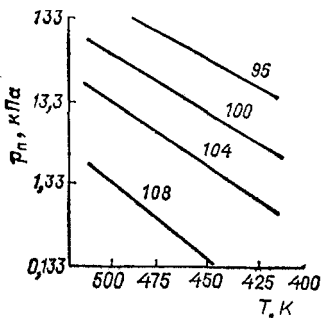


Рис. 7.2. Зависимость давления насыщенного водяного пара  $p_{II}$  над растворами фосфорной кислоты от температуры ( $T$ ). Цифры на линиях — содержание кислоты.

тализатор легко регенерируется при промывании водой и пропитывании свежей кислотой. С увеличением степени помола кварца растет его удельная поверхность, но возрастает и гидравлическое сопротивление слоя катализатора; обычно размер частиц кварца ограничивается 0,7—0,9 мм. Недостатком этого катализатора является механический унос кислоты с поверхности кварца. Удельная поверхность катализаторов обоих типов невелика — 2—4 м<sup>2</sup>/г.

### 7.2.2. Температура

В применяемом в промышленных условиях температурном интервале (175—245 °С) скорость реакции определяется в основном массопередачей, и кажущаяся энергия активации составляет всего 20—30 кДж·моль<sup>-1</sup>, так что повышение температуры от 175 до 245 °С повышает скорость реакции в 3—5 раз. При температурах ниже 130 °С полимеризация пропена не происходит — образуются фосфорнокислые эфиры. С повышением температуры увеличивается вероятность распада полимерных карбокатионов, в результате выход вышекипящих полимеров снижается и фракционный состав катализата облегчается. Повышение температуры интенсифицирует также реакции переноса гидрид-иона, в результате чего увеличивается выход смолообразных ненасыщенных продуктов, блокирующих поверхность катализатора. В легких фракциях (примерно до 60 °С) полимеризата, полученного при повышенных температурах, содержится до 1 % диенов, вышекипящие диены остаются на поверхности катализатора. Повышение температуры приводит к усилению загрязнения катализата фосфором. Пары над кипящей при атмосферном давлении кислотой содержат 0,009 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 221—228 °С и 0,05 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 250—259 °С.

По этим причинам увеличивать температуру процесса выше 205—220 °С нежелательно. Так как реакция полимеризации сильно экзотермична, необходим отвод тепла. С этой целью применяют ввод в реакторы жидкого пропана между слоями катализатора или отвод тепла через стенку кипящей под давлением водой. При втором способе температура регулируется значительно лучше, но требуется большой расход металла на реакторы.

### 7.2.3. Давление

Для пропена и бутенов температура процесса превышает их критические температуры, и они находятся в газовой фазе. Для димеров и высших полимеров температура ниже критической. Давление насыщенных паров гексенов при 225 °С ≈ 2 МПа, и если парциальное давление их ниже, то они также находятся в газовой фазе. Обычно в сырье содержится не менее 50 % пропана и бутана, гексены могут частично находиться в жидкой фазе только при давлениях более 4 МПа. При меньших давлениях содержание жидкой фазы на катализаторе очень невелико, смолообразные продукты плохо смываются с его поверхности и отно-

сительно быстро дезактивируют его. Катализат в этом случае получается бесцветным. При повышении давления до  $\approx 6$  МПа продукты полимеризации находятся в значительной степени в жидкой фазе, а смолистые продукты с поверхности катализатора растворяются в катализате. Это значительно (в 2—3 раза) увеличивает срок его службы. Катализат в этом случае нуждается во вторичной перегонке для отделения от смолистых окрашенных продуктов. Влияние давления на процесс полимеризации отражено в табл. 7.3.

**ТАБЛИЦА 7.3. Результаты работы установок полимеризации алкенов  $C_3-C_4$  при содержании их в сырье 35% на фосфорнокислом катализаторе**

Показатели	Давление в реакторе, МПа		
	1,75	3,5	6,3
Температура, °С			
на входе в реактор	204	190	204
на выходе из реактора	246	232	213
Степень превращения алкенов, %	80	65—90	92
Съем продукта до срабатывания катализатора, л (на 1 кг катализатора)	417	625—1050	1250—1670

Увеличение срока службы катализатора при 6,3 МПа связано не только с давлением, но и со снижением максимальной температуры реакции, что достигается применением водяного охлаждения.

Так как скорость процесса контролируется в основном диффузией, порядок реакции близок к первому, скорость реакции пропорциональна парциальному давлению алкенов.

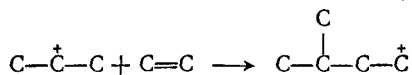
Увеличение давления не приводит при заданной глубине полимеризации к утяжелению полимербензина, так как при используемых температурах полимерные карбокатионы с большой скоростью распадаются по реакции типа



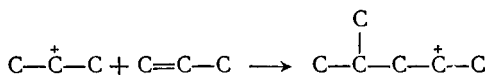
#### 7.2.4. Сырье

Сродство к протону этилена, пропена, 1-бутена и 2-метилпропена составляет соответственно 666, 757, 757 и 820 кДж·моль<sup>-1</sup>. Из этих данных видно, что этилен протонируется значительно труднее, чем пропен и бутены, а 2-метилбутен — легче, чем пропен и 1-бутен. Так как образование карбокатиона из этилена затруднено, полимеризация его происходит только при 250 °С и выше. Поскольку при высоких температурах велика роль побочных реакций, полимеризация этилена приводит к образованию наряду с алкенами алканов, циклоалканов и аренов. Алканы содержатся в основном в головных фракциях полимеризата, а арены — в тяжелых, перегоняющихся выше 225 °С, выход которых составляет

36—40 % на полимеризат. Содержание алкенов в полимеризате составляет всего 7 % (полимеризация при 330°C). При полимеризации сырья, содержащего этилен, пропен и бутены, этилен полимеризуется в обычных условиях, но с невысокой степенью превращения. Объясняется это тем, что реакция типа



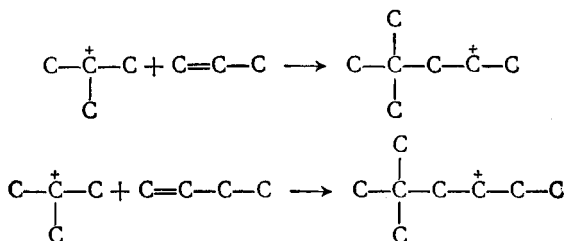
с образованием первичного иона значительно эндотермичнее реакций типа



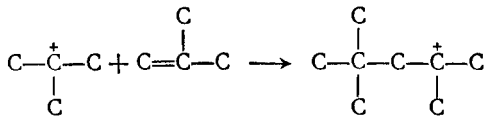
при которых образуется вторичный карбокатион.

Вовлечение в сырье полимеризации этан-этиленовой фракции связано также с понижением (за счет этана и этилена) парциального давления продуктов полимеризации, что приводит к снижению содержания жидкой фазы на катализаторе и ускоренной его дезактивации. Поэтому наличие углеводородов  $\text{C}_2$  в сырье нежелательно.

Соотношение скоростей отдельной полимеризации пропена, нормальных бутенов и 2-метилпропена составляет  $\approx 1:2:10$ . При совместной полимеризации 2-метилпропен ускоряет полимеризацию других алкенов в результате протекания реакций



При этом значительно образование продуктов смешанной полимеризации, в частности, гептенов. В то же время при низких температурах можно в большой степени селективно полимеризовать 2-метилпропен в смеси с пропеном и бутенами, так как реакция



энергетически более выгодна, чем реакция с пропеном и нормальными бутенами, идущие с образованием вторичных ионов.

Полимеризация пропена, бутенов и смесей пропена с бутенами дает полимербензины близкого качества с октановым числом 82—84 (м. м.) и 96—97 (н. м.). Бензин содержит порядка 94 % ал-

кенов, 5 % алканов и циклоалканов и 1 % аренов и диенов. При этом алканы, циклоалканы и диены концентрируются во фракции, перегоняющейся до 60 °С, а арены — в хвостовых фракциях бензина. В сырье нежелательно присутствие бутадиена, дающего смолообразные продукты конденсации на катализаторе. Растворенный в сырье кислород также интенсифицирует смолообразование. Если в сырье имеется сероводород, то полимербензин имеет серосодержащие соединения (меркаптаны). Любые примеси основного характера в сырье, которые могут в нем содержаться в результате очистки от сероводорода, дезактивируют катализатор, снижая его кислотность. Для поддержания равновесного содержания фосфорной кислоты сырье должно содержать  $(3,5 \div 4) \times 10^{-2}$  % воды. Такая влажность сырья равна растворимости воды в жидких алкенах  $C_3 - C_4$  при 20—25 °С и может быть легко достигнута при контакте сырья с водой.

Использование сырья, состоящего только из алкенов, не содержащего алканов, требует значительных затрат на ректификацию и затрудняет отвод теплоты реакции, поэтому в процессе используют пропан-пропеную фракцию или фракцию  $C_3 - C_4$  с обычным для нефтезаводских газов соотношением алкены : алканы.

Проведение реакции до полного использования алкенов сырья сопряжено с возрастанием роли вторичных реакций и значительным снижением производительности реакционного объема. Поэтому обычно объемную скорость поддерживают такой, чтобы обеспечить превращение алкенов  $\approx 90$  %. Она зависит от температуры, давления, активности катализатора, концентрации и состава алкенов в сырье. В зависимости от этих факторов применяют объемную скорость в пределах 1,7—4 ч<sup>-1</sup>.

## 8. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Каталитический крекинг на алюмосиликатных катализаторах — наиболее распространенный в нефтеперерабатывающей промышленности каталитический процесс, занимающий среди процессов переработки нефти по объему перерабатываемого сырья второе место после первичной перегонки. Основная цель процесса — получение высокооктанового бензина из сырья, перегоняющегося в пределах 200—500 °С (чаще 300—500 °С).

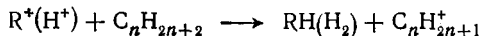
### 8.1. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

Каталитический крекинг проходит по карбокатионному механизму на поверхности катализатора. Карбокатионы могут в данном случае существовать только в виде ионных пар карбокатион — отрицательно заряженный активный центр поверхности. Высокие температуры процесса вызывают преобладание реакций распада.



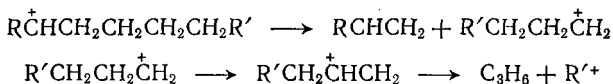
### 8.1.1. Алканы

При отрыве от молекулы алкана гидрид-иона образуется соответствующий карбокатион:



Распад образующегося карбокатиона определяет состав первичных продуктов реакции. Так как распад алкильных карбокатионов с образованием малых ионов происходит значительно труднее, чем с образованием третичных ионов  $C_4$  и с большим числом атомов углерода, скорость каталитического крекинга неразветвленных алканов сильно возрастает с удлинением углеродной цепи. Так, в одинаковых условиях крекинга глубина реакции нормальных алканов составляла для  $C_5H_{12}$  — 1 %,  $C_7H_{16}$  — 3 %,  $C_{12}H_{24}$  — 18 %,  $C_{16}H_{34}$  — 42 %.

Быстрая изомеризация первичных ионов во вторичные приводит к тому, что этилен образуется в количествах, значительно меньших, чем пропен, получающийся при распаде по схеме



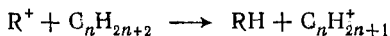
Большая эндотермичность распада с отщеплением ионов  $CH_3^+$  и  $C_2H_5^+$  приводит к тому, что в первичных продуктах крекинга нормальных алканов преобладают углеводороды  $C_3$  и с большим числом атомов углерода. Так, при крекинге при  $500^\circ C$  гексадекана образовалось (в моль на 100 моль разложившегося гексадекана):

$H_2$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$
12	8	12	97	102	64	50	8	8	3	3	2	2	2	1

. Около 83 % атомов углерода разложившегося гексадекана превращается в углеводороды  $C_3$  —  $C_6$  и менее 2 % — в метан, этан и этилен.

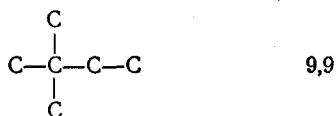
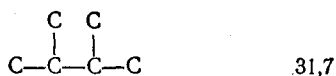
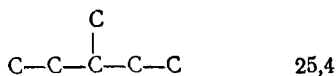
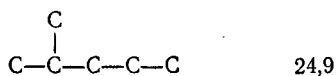
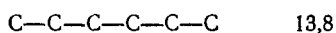
Так как наиболее легко идет распад с отщеплением третичных карбокатионов, в продуктах распада нормальных алканов, содержащих 7 и более атомов углерода, преобладают изооструктуры (изоалканы и изоалкены).

Ввиду того, что реакция образования карбокатиона из молекулы алканов

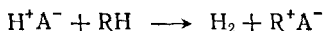


требует наименьших затрат энергии при отрыве гидрид-иона от третичного углеродного атома, алканы, содержащие третичные углеродные атомы, крекируются со значительно большей скоростью, чем неразветвленные и изоалканы, содержащие только неоструктуры. Так, глубина крекинга гексанов в одинаковых усло-

виях составляла (в %):



Скорость каталитического крекинга алканов на 1—2 порядка и более выше скорости их термического крекинга в одинаковых условиях. Разница в скоростях превращения при каталитическом и термическом крекингах возрастает с увеличением молекулярной массы алканов углеводородов, и для изоалканов она выше, чем для нормальных алканов. Повышенный по сравнению с термическим крекингом выход водорода объясняется протеканием реакции



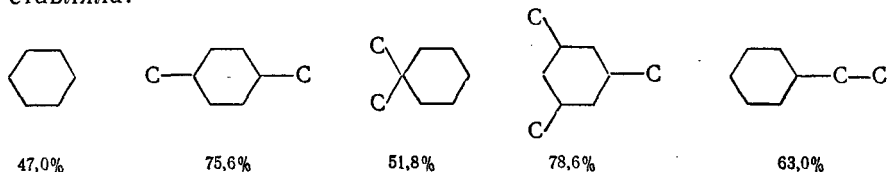
где  $\text{A}^-$  — анионный активный центр катализатора.

### 8.1.2. Циклоалканы

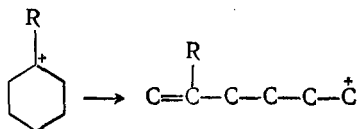
Циклоалканы при каталитическом крекинге образуют карбокатионы так же, как и алканы:



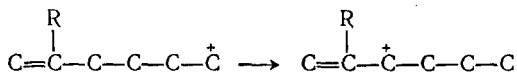
Скорость каталитического крекинга циклоалканов близка к скорости крекинга алканов с равным числом атомов углерода в молекуле и увеличивается при наличии в молекуле третичного атома углерода. В одинаковых условиях глубина крекинга составляла:



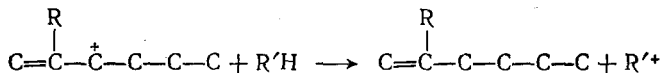
Распад циклогексильного карбокатиона может происходить двумя путями. При разрыве связи  $\text{C}-\text{C}$  образуется алкенильный ион:



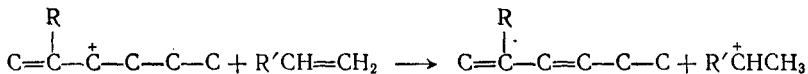
Алкенильный карбокатион легко изомеризуется в ион аллильного типа:



Распад этого иона на диен и этильный карбокатион энергетически весьма затруднен, и более вероятны реакции отрыва гидрид-иона

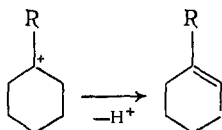


или передачи протона

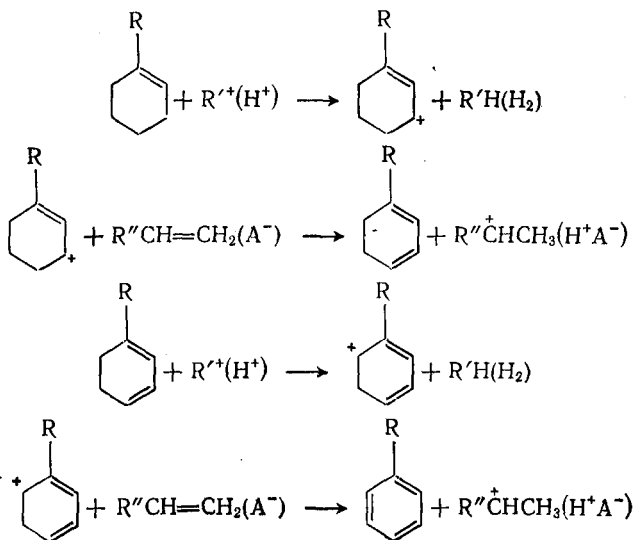


В результате образуются алкены и при дальнейших реакциях перераспределения водорода и уплотнения диенов — кокс.

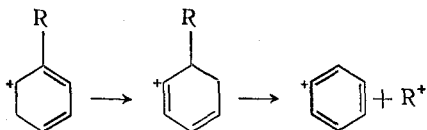
При передаче катализатору или молекуле алкена протона циклогексильные ионы превращаются в соответствующие циклоалкены:



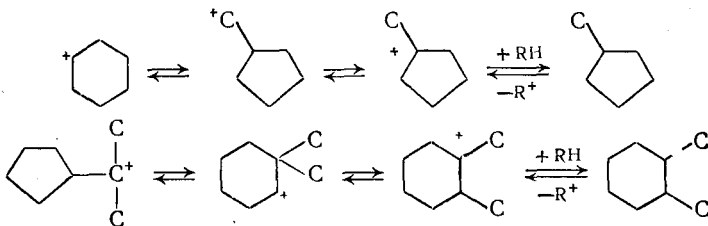
Циклоалкены подвергаются каталитическому крекингу значительно быстрее, чем циклоалканы, и с большим выходом аренов, образующихся, по-видимому, в результате последовательной передачи гидрид-ионов и протонов:



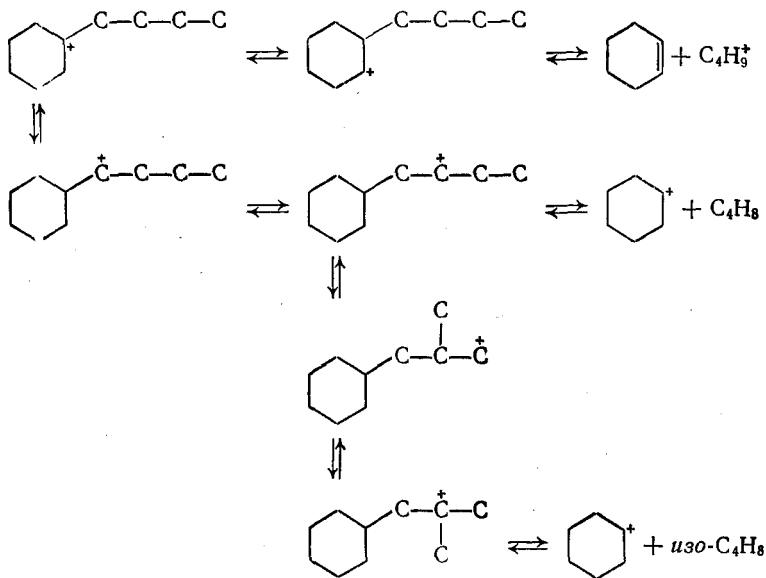
или



Выход аренов достигает 25 % и более от продуктов превращения циклогексанов, а газы крекинга циклоалканов содержат повышенное по сравнению с газами крекинга алканов количество водорода. Наблюдаются также реакции изомеризации циклогексанов в циклопентаны и обратно, протекающие по схеме:



При повышении температуры концентрация циклопентанов в равновесной смеси с циклогексанами возрастает, в бензине каталитического крекинга содержание циклопентанов выше, чем циклогексанов. В алкилциклоалканах наряду с другими реакциями происходит деалкилирование и крекинг алкильных цепей:

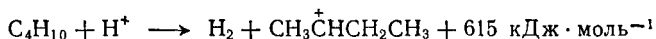


Бициклические циклоалканы с конденсированными кольцами ароматизуются в большей степени, чем моноциклические. Так, при каталитическом крекинге декалина при 500 °С выход аренов

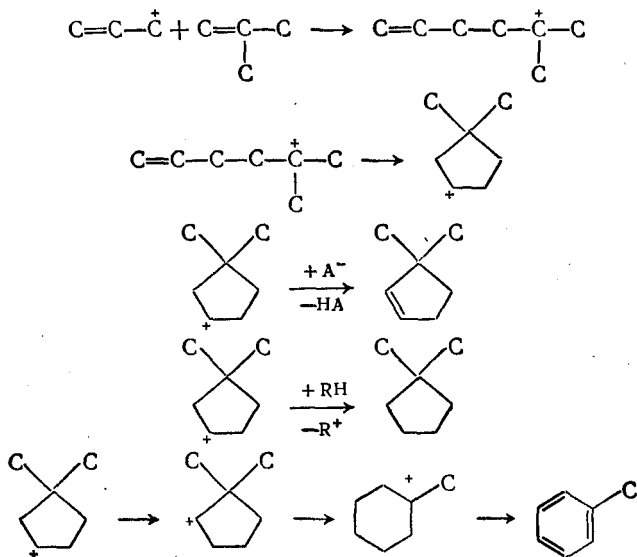
составляет 33 % на превращенный декалин. Еще больше аренов образуется при крекинге в этих же условиях тетралина — 87,6 % на превращенный тетралин (в том числе 28 % нафталина). Высокая способность циклоалканов ароматизоваться в условиях каталитического крекинга объясняется тем, что распад ионов с раскрытием кольца значительно более эндотермичен, чем реакция передачи протона.

### 8.1.3. Алкены

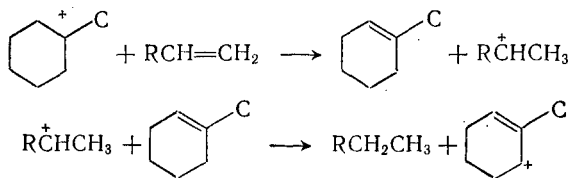
При присоединении протона к молекуле алкена образуется такой же карбокатион, как при отрыве гидрид-иона от молекулы алкана, что определяет общность их реакций при каталитическом крекинге. Однако скорость крекинга алкенов на 2—3 порядка больше скорости крекинга соответствующих алканов, что объясняется значительно большей скоростью образования карбокатионов из алкенов при присоединении протона по  $\pi$ -связи. Различие в энергетике образования карбокатионов из алкенов и алканов может характеризоваться разностью теплот газофазных реакций:



Помимо образования низших алканов и алкенов (преимущественно изостроения), происходящего через алкильные карбокатионы как и при крекинге алканов, каталитический крекинг алкенов приводит к образованию циклоалканов, циклоалкенов и аренов, что связано с реакциями алкенильных ионов. Механизм образования циклоалканов, циклоалкенов и аренов при каталитическом крекинге может быть проиллюстрирован следующей схемой:



При каталитическом крекинге алкенов наблюдается интенсивный перенос водорода, приводящий к значительно большему содержанию алканов в продуктах крекинга, чем при простом распаде алкильных ионов. Часть водорода переносится при образовании аренов:

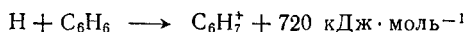
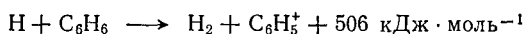


и т. д.

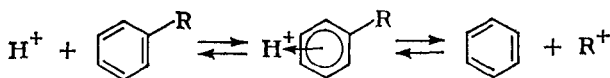
Часть водорода, по-видимому, переносится от алкенильных карбокатионов в результате их глубокого дегидрирования, протекающего в результате последовательного отщепления протонов и приводящего к образованию продуктов конденсации, необратимо адсорбированных на катализаторе, — кокса.

#### 8.1.4. Арены

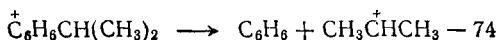
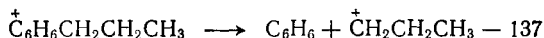
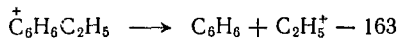
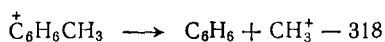
Арены легко присоединяют протон к системе  $\pi$ -связей. Из сравнения тепловых эффектов реакций (без учета разницы в теплотах связи различных ионов с катализатором)

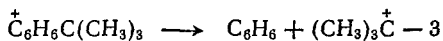
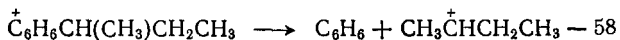
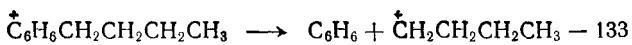


следует, что образование карбокатиона из ароматического углеводорода в результате присоединения протона более вероятно, чем при отрыве гидрид-иона. Сродство ароматического кольца к протону значительно больше, чем к алкильному иону; в результате при каталитическом крекинге алкано-аренов происходит деалкилирование:

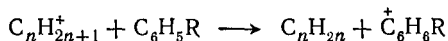


Тепловые эффекты ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) второй стадии деалкилирования — отщепления алкильных заместителей в виде карбокатионов — имеют (без учета разницы в энергиях связи различных ионов с катализатором) следующий порядок значений (в  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ):

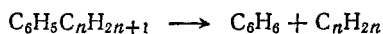




В случае алкилбензолов, содержащих в алкильном заместителе 2—4 атома углерода, образующиеся алкильные карбокатионы устойчивы относительно распада, и наиболее быстрой для них является реакция

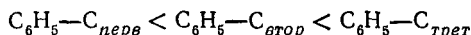


или просто десорбция алкена с передачей протона катализатору. В результате основной реакцией, проходящей при их крекинге, должна быть:



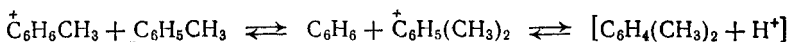
Экспериментально установлено, что каталитический крекинг этил-, пропил- и бутилбензолов на 85—95 % проходит по этой реакции.

Из данных о тепловых эффектах деалкилирования видно, что скорость реакции должна возрастать с увеличением длины углеродной цепи алкильного заместителя. Кроме того, скорость деалкилирования должна возрастать для ряда:

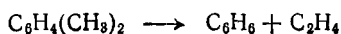


Действительно, при крекинге в одинаковых условиях толуола, этилбензола, пропилбензола и изопропилбензола степень превращения составляла 1, 11, 43 и 83,5 %. При крекинге в одинаковых условиях бутилбензолов степень превращения составляла 13,9 % для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; 49,2 % для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$  и 80,4 % для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

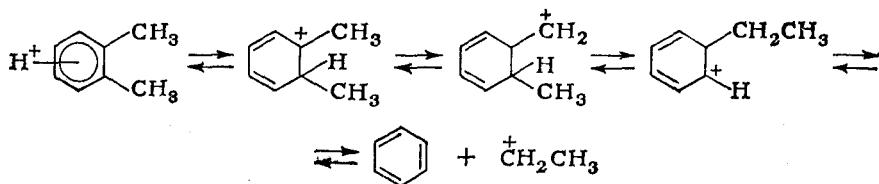
Если алкильная цепь длинная, то происходит ее распад на алкены и алканы с меньшим числом углеродных атомов. В случае толуола и других метилбензолов отщепление карбокатиона затруднено вследствие большой эндотермичности этой реакции. Поэтому в основном протекает приблизительно термонеутральная реакция:



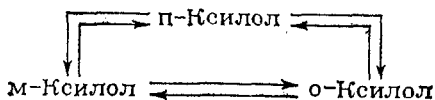
В результате происходит диспропорционирование метильных групп, и при каталитическом крекинге толуола образуются бензол и ксилолы, при крекинге ксилолов — триметилбензолы и толуол. Для полиметилбензолов наблюдается в некоторой степени реакция типа:



протекающая, по-видимому, по следующему механизму:

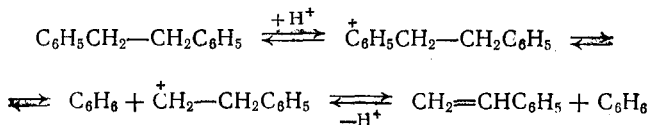


Перенос метильной группы внутри молекулы ведет к изомеризации ди- и полиметилбензолов; так, ксилолы подвергаются взаимопревращению:

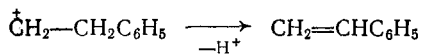


Алкилнафталины ведут себя при каталитическом крекинге так же, как алкилбензолы.

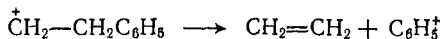
Дифенилэтан распадается по схеме:



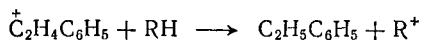
Основными продуктами являются бензол и стирол. Это соответствует данным по тепловым эффектам реакций



и



вторая реакция значительно эндотермичнее. Кроме того, в результате реакции



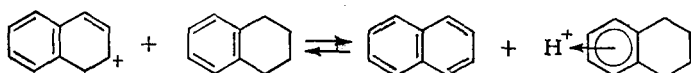
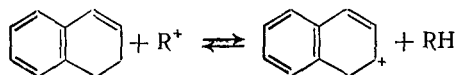
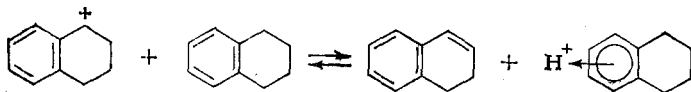
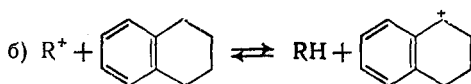
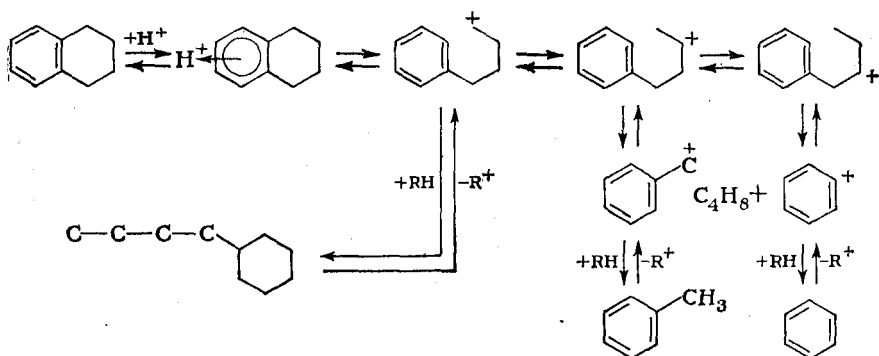
образуется в небольших количествах этилбензол.

Из тетралина при каталитическом крекинге получается бензол, алкилбензолы и нафталин. Образование этих продуктов объясня-



ется следующей схемой:

а)



Алкан-арены с алкановой цепью, содержащей два и более атомов углерода, крекируются примерно с такой же скоростью, как алкены. Метилзамещенные бензолы и нафталины подвергаются крекингу со скоростью, близкой (несколько большей) к скорости крекинга алканов, а незамещенные арены весьма устойчивы. При каталитическом крекинге аренов образуется значительное количество кокса.

### 8.1.5. Образование кокса

Кокс, образующийся на катализаторе, блокируя активные центры, снижает его активность в тем большей степени, чем больше отложение кокса (рис. 8.1 и 8.2). Кокс содержит до 8—9% водорода и является смесью ненасыщенных и полициклических углеводородов, необратимо адсорбированных на катализаторе. С увеличением времени работы катализатора содержание кокса в нем возрастает, а содержание водорода в коксе в результате переноса протонов и чисто термического дегидрирования снижается. Часть кокса образуется в результате переноса водорода к алкенам и яв-

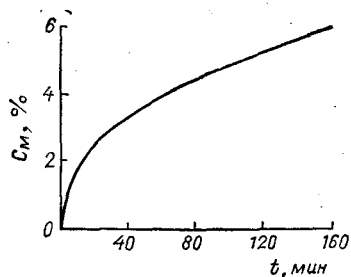


Рис. 8.1. Кинетическая кривая образования кокса на катализаторе.  
 $C_M$  — массовое содержание кокса на катализаторе;  $t$  — время процесса.

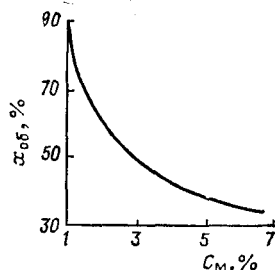


Рис. 8.2. Зависимость глубины крекинга от закоксованности катализатора.  
 $x_{об}$  — объемная степень превращения газойля, %;  $C_M$  — массовое содержание кокса на катализаторе.

ляется, таким образом, необходимым продуктом реакций, протекающих при каталитическом крекинге. Часть кокса образуется в результате сильной адсорбции смолистых веществ и полициклических аренов и их постепенной, в основном чисто термической деструкции. При повышении температуры вследствие снижения адсорбции, с одной стороны, и увеличения скорости реакций, с другой, выход кокса проходит через минимум. Температура минимального коксообразования обычно ниже температур, применяемых в промышленных процессах, или несколько выше нижнего предела этих температур.

## 8.2. КАТАЛИЗАТОРЫ

Промышленное значение имеют катализаторы процесса каталитического крекинга трех типов: природные активированные алюмосиликаты, синтетические аморфные алюмосиликаты и синтетические кристаллические алюмосиликаты. Общим для этих трех типов алюмосиликатных катализаторов является их высокая пористость: удельная поверхность составляет обычно от 100 до 600 м<sup>2</sup>/г.

### 8.2.1. Природные активные алюмосиликатные катализаторы

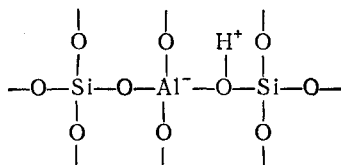
Природные активные алюмосиликатные катализаторы крекинга представляют собой главным образом монтмориллонитовые глины, обработанные серной кислотой, сформованные и прокаленные. Применялись и другие природные алюмосиликаты — каолин, галлузит. В процессе кислотной обработки из природного алюмосиликата удаляются кальций, натрий и калий, часть содержащихся в его структуре железа и алюминия. В катализаторах, полученных на основе различных глин, содержание алюминия (считая на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) составляет от 17,5 до 45%. Катализаторы этого типа об-

ладают относительно низкой устойчивостью к действию высоких температур. Высокое содержание железа отрицательно влияет на их свойства, так как железо катализирует *паразитную* реакцию распада на углерод и водород. Антidetонационные свойства бензинов, получаемых при крекинге с катализаторами из природных алюмосиликатов, существенно ниже, чем при применении синтетических катализаторов. В настоящее время катализаторы на основе природных алюмосиликатов не применяют.

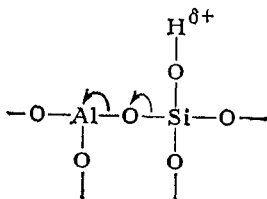
### 8.2.2. Синтетические аморфные алюмосиликатные катализаторы

Синтетические аморфные алюмосиликатные катализаторы крекинга готовят из силикагеля и алюмогеля. Применяют более дешевые катализаторы с низким содержанием алюминия (10—15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и более активные и стабильные катализаторы с высоким содержанием алюминия (20—30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

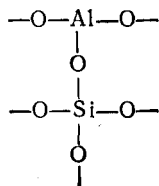
Алюмосиликаты имеют высокую кислотность, обусловленную наличием активных центров, представляющих собой кислоты Бренстеда и Льюиса. При замещении алюминием атомов кремния в структуре силикагеля



атомы алюминия имеют отрицательный заряд, который должен быть компенсирован протоном (или другим катионом). Возможно также, что подвижный протон (сильная кислота Бренстеда) возникает вследствие электронного смещения по схеме:



Апротонными кислотными центрами могут быть структуры типа:



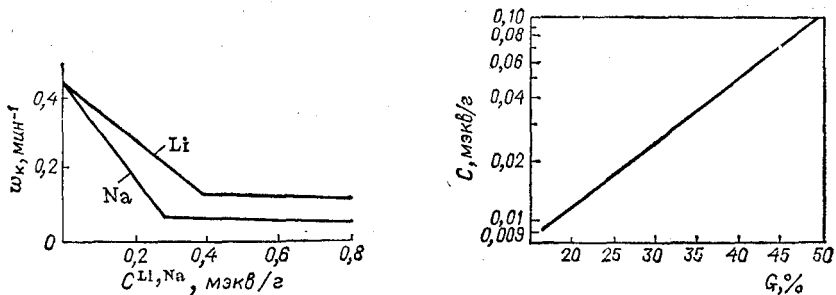


Рис. 8.3. Зависимость каталитической активности ( $w_k$ ) от содержания  $C_{Li, Na}$ , введенных в алюмосиликат ионов лития и натрия.

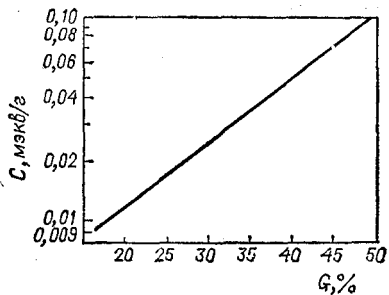


Рис. 8.4. Связь каталитической активности (по выходу бензина при крекинге газойля) алюмосиликатных катализаторов с числом активных центров, определенным по адсорбции хинолина.

$G$  — выход бензина;  $C$  — содержание хинолина.

Атом алюминия в такой структуре является акцептором электронной пары, т. е. кислотой по Льюису.

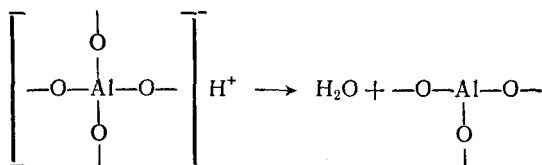
Функция кислотности Гаммета  $H_0$  для оксида кремния составляет от +4 до +6,8, оксид алюминия также имеет очень слабые кислотные свойства ( $H_0 \approx +4$ ), а алюмосиликаты имеют  $H_0 \leq -8,2$ , их кислотность близка к кислотности серной кислоты, нанесенной на силикагель. Сила кислотных центров на поверхности алюмосиликатов различна, часть центров обладает очень высокой кислотностью ( $H_0 \leq -12,5$ ). С изменением соотношения  $SiO_2 : Al_2O_3$  в алюмосиликатах изменяется кислотность и по Бренстеду, и по Льюису. Кислотность по Льюису максимальна для чистого оксида алюминия и с увеличением содержания оксида кремния уменьшается, для чистого оксида кремния она приблизительно равна нулю. Кислотность по Бренстеду в расчете на единицу поверхности алюмосиликата максимальна при содержании 30—40 % оксида алюминия и 70—60 % оксида кремния. Аморфные синтетические алюмосиликаты такого состава имеют максимальную активность при каталитическом крекинге (при одинаковой технологии приготовления). Из нижеприведенных данных видно, что при нагревании алюмосиликатов протонная кислотность (по Бренстеду) уменьшается, а апротонная кислотность (по Льюису) возрастает:

Температура, °С	25	180	300	400	500	600	750
Протонная кислотность, мэкв/г	1,2	0,90	0,65	0,55	0,50	0,50	0,20
Апротонная кислотность, мэкв/г	—	0,1	0,5	0,7	0,7	0,7	1,0

В интервале 400—600 °С, включающем применяемые в промышленных условиях температуры, кислотность по Бренстеду не меняется, прокаливание при более высоких (750 °С) температурах резко снижает протонную кислотность алюмосиликата. Известно,

что нагрев алюмосиликатов до 700°C и более резко снижает их каталитическую активность.

Переход протонной кислотности в апротонную может быть описан схемой:

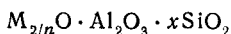


Замена протонов на ионы щелочных металлов снижает активность алюмосиликатов (рис. 8.3). Выход бензина при каталитическом крекинге стандартного сырья в заданных условиях растет с повышением кислотности алюмосиликатных катализаторов, измеренной по количеству хемосорбированного хинолина, адсорбирующегося на кислотных центрах и Бренстеда и Льюиса (рис. 8.4).

Средний диаметр пор аморфных синтетических алюмосиликатных катализаторов 3,5—7 нм.

### 8.2.3. Синтетические кристаллические алюмосиликатные катализаторы

Цеолиты — кристаллические алюмосиликаты — получают чаще всего кристаллизацией натриевых алюмокремнегелей в строго определенных условиях. Общая эмпирическая формула их в дегидрированной форме может быть записана в виде



где  $n$  — валентность металла  $M$ ;  $x$  — величина, определяющая структуру цеолита.

Для приготовления катализаторов крекинга используют цеолиты типа X, имеющие  $x = 2,2-3,0$ , и типа Y, у которых  $x = 3,1-6,0$ . Эти цеолиты имеют кристаллическую структуру (рис. 8.5), образованную тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ , причем каждый атом кислорода является общим для двух атомов кремния, или для двух атомов алюминия, или для атома кремния и атома алюминия. Атомы алюминия несут одиночный отрицательный заряд, вследствие чего алюмосиликатная решетка заряжена отрицательно. Отрицательные заряды решетки компенсируются находящимися в ее пустотах катионами. Кристаллическая структура цеолитов X и Y образована кубооктаэдрами с полостью длиной 1,1—1,3 нм, входные окна в которую имеют диаметр 0,8—0,9 нм. Цеолиты обычно получают в натриевой форме, но ионы натрия при контакте цеолита с растворами солей могут быть легко обменены на другие ионы. При обмене натрия на аммоний и последу-

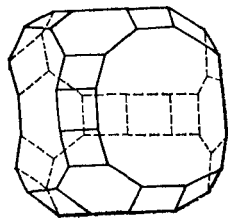
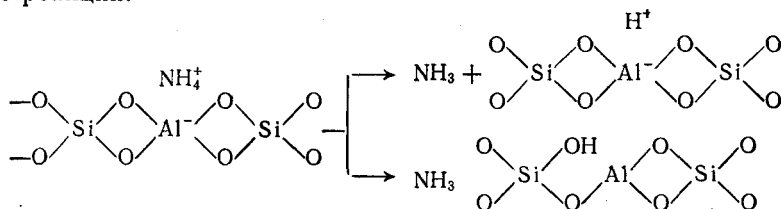


Рис. 8.5. Структура цеолитов типа X и Y.

ющей прокалке получается водородная форма цеолитов в результате реакции:



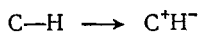
Каталитические свойства и термическая стабильность цеолитов сильно зависят от природы катиона. Цеолиты с одновалентными катионами металлов в реакциях каталитического крекинга неактивны. Наиболее активны, но термически нестабильны Н-формы цеолитов. Цеолиты типов X и Y, в которых часть катионов Na<sup>+</sup> замещена на протоны, а часть — на двухвалентные или трехвалентные ионы (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, редкоземельных элементов), обладают высокой активностью, селективностью и термостабильностью. Цеолиты типа Y более активны и термостабильны, чем цеолиты типа X.

В процессе синтеза цеолиты образуются в виде тонких кристаллических порошков, размеры кристаллов составляют несколько микрометров. Удельная поверхность их порядка 1000 м<sup>2</sup>/г, внешняя поверхность кристаллов не превышает 10 м<sup>2</sup>/г. Катализаторы крекинга получают введением 5—20 % (по массе) цеолита в качестве наполнителя в аморфный силикат (золь или гель), служащий матрицей. Хотя матрица аморфного алюмосиликата обладает собственной активностью, крекинг ведется главным образом цеолитом, так как он значительно более активен. В то же время цеолитсодержащие катализаторы обладают большей термической стабильностью, чем те же цеолиты в чистом виде. Скорость реакции на единицу массы цеолита на 2—3 порядка больше, чем в случае аморфного алюмосиликата. Такие цеолитсодержащие катализаторы имеют ряд очень серьезных преимуществ перед аморфными алюмосиликатами. Они не только более активны, но и значительно селективнее по целевому продукту каталитического крекинга — бензину; выход газа, кокса и тяжелого газойля при использовании цеолитсодержащего катализатора ниже. Цеолитсодержащие катализаторы значительно активнее аморфных алюмосиликатов в реакции переноса водорода, в результате чего бензины содержат больше аренов и изоалканов и меньше — алкенов. Эти катализаторы также более стойки к отравлению каталитическими ядами и более термостабильны. В результате этих преимуществ они практически вытеснили аморфные алюмосиликатные катализаторы из употребления.

Вопрос о том, какова природа активных центров алюмосиликатных катализаторов, до настоящего времени окончательно не решен. Ряд авторов считает, что катализ осуществляется кислотными центрами Бренстеда, другие приписывают определяющую

роль кислотным центрам Льюиса. С появлением цеолитных катализаторов крекинга вопрос стал, по-видимому, менее ясен, так как сильное влияние на их свойства оказывает природа катионов. В частности, в ряде работ установлена корреляция активности цеолитных катализаторов с поляризующей силой катионов, измеряемой величиной  $Ze/r$  (где  $Ze$  — заряд иона,  $r$  — его радиус), и предполагается, что на цеолитах осуществляется координационно-комплексный катализ.

Цеолиты с одновалентными катионами неактивны, так как такие катионы полностью компенсируют заряд тетраэдра  $AlO_4$  независимо от соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  в цеолите. Замена одновалентного иона на двухвалентный или трехвалентный, поляризующая сила которого значительно выше, приводит к тому, что катионы полностью компенсируют заряд части алюмосиликатного скелета, часть же зарядов  $AlO_4$  и катионов не скомпенсирована и в тем большей степени, чем больше поляризующая сила катиона и больше расстояние между атомами алюминия (т. е. чем больше отношение  $SiO_2/Al_2O_3$ ). Эта нескомпенсированность зарядов дает высокую напряженность электростатического поля у цеолитов типа Y, достаточную для образования карбкатионов в результате смещения электронной пары:



Однако большинство экспериментальных данных указывает, по-видимому, на то, что ответственны за каталитическую активность алюмосиликатов в основном протонодонорные центры. Так, цеолит типа Y в редкоземельной форме (т. е. ионы натрия обменены на ионы редкоземельных элементов), глубоко дегидратированный при  $650^\circ C$ , практически неактивен в крекинге, при гидратации его активность повышается в несколько тысяч раз. Природа катиона, по-видимому, влияет на подвижность протона и стабильность кислотных центров Бренстеда.

Различия в свойствах кристаллических и аморфных алюмосиликатов в настоящее время можно объяснить следующим образом.

1. Протонодонорная активность кислотных центров цеолитов выше, чем аморфных алюмосиликатов, а число активных центров на единицу массы больше. Это приводит к ускорению как собственно крекинга, так и реакций переноса водорода, приводящих к преимущественному образованию аренов и изоалканов.

2. Небольшие молекулы быстро диффундируют из внутренних полостей цеолитных кристаллов, в то время как крупные молекулы задерживаются гораздо дольше. Это приводит к значительно большему различию в скоростях крекинга относительно небольших, соответствующих бензиновым фракциям молекул и крупных молекул высококипящих фракций, чем в случае аморфных катализаторов. В результате вторичная реакция крекинга бензиновых углеводородов до газообразных протекает на цеолитсодержащих ка-

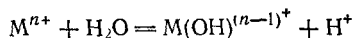
тализаторах при заданной степени превращения сырья в менее значительной степени, что повышает селективность по бензину.

3. Молекулы полициклических аренов и смол имеют значительно больший эффективный диаметр, чем входные окна в полости цеолита, и не могут в них проникнуть. Поэтому они могут подвергаться крекингу только на активных центрах внешней поверхности кристаллов, составляющей всего 1% от общей поверхности. Возможен также крекинг длинных алкильных цепей таких структур, входящих в полость цеолита, тогда как полициклическое ядро находится за пределами полости, снаружи ее. Так как смолы и полициклические арены являются сильным источником образования кокса при каталитическом крекинге, молекулярноситовые свойства цеолитов приводят к значительному снижению коксообразования.

#### 8.2.4. Свойства катализаторов

Свойства катализаторов оцениваются рядом физико-химических и эмпирических характеристик. Индекс активности косвенно характеризует активность катализатора, он определяется как массовый выход бензина из стандартного сырья в стандартных условиях при крекинге на данном катализаторе. Для аморфных алюмосиликатных катализаторов с низким содержанием оксида алюминия он составляет обычно 32—36, а для высокоглиноземных (содержание оксида алюминия  $\approx 25\%$ ) индекс активности несколько выше, для цеолитсодержащих он равен 48—52. Для катализаторов из природной глины индекс активности находится в пределах 20—30. Термическая стабильность и устойчивость катализатора к высокотемпературному воздействию водяного пара характеризуется индексом стабильности. Последний представляет собой индекс активности, определенный после обработки катализатора водяным паром при  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Для аморфных синтетических алюмосиликатов индекс стабильности на 6—10 единиц ниже индекса активности; для цеолитсодержащих катализаторов — на 1—4 единицы больше.

Высокотемпературная обработка водяным паром вызывает спекание мелких пор аморфных алюмосиликатов и частичное разрушение кристаллической структуры цеолитов, что ведет к снижению активности катализаторов, рассчитанной на единицу их массы. Стандартная обработка цеолитсодержащего катализатора при определении индекса стабильности приводит одновременно к увеличению числа протонодонорных активных центров, в результате чего повышается индекс его активности. Число протонодонорных центров возрастает в результате гидролиза катионов:



Пористая структура катализатора определяется удельной поверхностью  $S$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), удельным объемом пор  $V$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) и средним диаметром пор  $d$  (нм). Эти величины связаны между собой соот-



ношением:

$$d = (4V/S) \cdot 10^3$$

Фактически диаметры пор изменяются в очень широких пределах — от 1 нм и менее до  $\approx 30$  нм. Для цеолитсодержащих катализаторов удельная поверхность, удельный объем пор и средний их диаметр в значительной степени характеризуют пористую структуру матрицы. В границах диаметров пор алюмосиликатов и условий их работы диффузия всегда идет в области Кнудсена, коэффициент диффузии пропорционален диаметру пор и увеличение среднего диаметра пор повышает эффективность катализатора.

Особенно важен средний диаметр пор для матрицы цеолитсодержащего катализатора, так как для достижения кристаллов цеолита молекулы сырья должны диффундировать в порах матрицы. Если поры матрицы малого диаметра, то крекинг может в значительной степени проходить на активных центрах пор матрицы, т. е. свойства цеолита используются мало. Средний диаметр пор цеолитсодержащих катализаторов значительно больше, чем аморфных, и составляет 8—14 нм. Удельные объем пор и поверхность различных синтетических алюмосиликатных катализаторов изменяются в широких пределах (0,4—0,9 см<sup>3</sup>/г и 100—600 м<sup>2</sup>/г соответственно).

Размер частиц катализаторов, применяемых в процессе с кипящим слоем, находится в пределах 10—150 мкм. Скорость газа, при которой частица катализатора выносится им из кипящего слоя и витает, приблизительно пропорциональна диаметру частиц. Частицы катализатора диаметром менее 20 мкм в обычных условиях интенсивно выносятся газом из реактора и регенератора, поэтому их присутствие в катализаторе нежелательно. В процессах с движущимся слоем катализатора применяют сферические частицы диаметром 3—5 мм. Уменьшение диаметра частиц в этом случае ведет к росту гидравлического сопротивления слоя катализатора.

Важное технологическое значение имеет прочность частиц катализатора, особенно шарикового. Истирание шарикового катализатора ведет к его потерям в виде пыли. Для уменьшения истирания частиц катализатора и эрозии аппаратуры при трении катализатора в реактор вводят смеси оксида магния, карбоната и фосфата кальция, которые образуют на поверхности частиц катализатора липкую, устойчивую к истиранию оболочку, уменьшающую истирание катализатора на порядок. В качестве смазки вводят также порошок баритов с частицами диаметром менее 15—30 мкм, количество вводимого бария составляет от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  г/г катализатора. Под воздействием высокой температуры в атмосфере воздуха при регенерации катализатора мелкие поры медленно спекаются, в результате чего уменьшаются удельные поверхности и объем пор и увеличивается их средний диаметр. В атмосфере водяного пара эти же изменения происходят значительно интенсивнее. Повышение температуры обработки катализатора

ТАБЛИЦА 8.1. Изменение свойств катализатора при 600 °С

Показатели	В атмосфере воздуха (катализатор А)								В атмосфере водяного пара (катализатор Б)					
	продолжительность обработки, ч													
	2	48	96	144	277	372	465,5	807	0	5	15	40	141,25	403,5
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,52	—	—	—	—	—	—	0,61	0,61	0,57	0,61	0,58	0,58	0,58
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	466	405	369	364	346	333	307	300	426	278	229	218	180	162
Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,496	0,467	0,439	0,441	0,419	0,426	0,388	0,362	0,480	0,418	0,362	0,395	0,368	0,362
Средний диаметр пор, нм	4,25	4,61	4,76	4,84	5,02	5,12	5,05	4,80	4,50	6,00	6,30	7,2	8,2	7,5

ТАБЛИЦА 8.2. Изменение физико-химических свойств катализатора А в атмосфере воздуха при 850 °С

Показатели	Продолжительность обработки, ч							
	0	1	3	6	9	12	48	200
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,52	0,63	0,66	0,64	0,69	0,69	0,77	0,80
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	466	269	263	255	239	210	130	104
Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,496	0,347	0,327	0,334	0,318	0,299	0,203	0,173
Средний диаметр пор, нм	4,25	5,15	4,98	5,24	5,33	5,69	6,28	6,65

значительно ускоряет этот процесс, что можно видеть из сравнения данных табл. 8.1 и 8.2

Примерно пропорционально уменьшению удельной поверхности катализатора снижается его активность. При этом снижается, по-видимому, только число активных центров, свойства их не меняются. Поэтому результаты крекинга изменяются так же, как и при увеличении скорости подачи сырья на данном катализаторе. В табл. 8.3 приведены данные о крекинге в фиксированных условиях заданного сырья на свежем и дезактивированных в разной

**ТАБЛИЦА 8.3. Результаты крекинга на свежем и дезактивированном катализаторах**

Показатели	Свежий катализатор с индексом активности 35	Дезактивированный катализатор с индексом активности	
		22	17
Массовый выход, %			
сухого газа ( $H_2$ , $C_1$ , $C_2$ )	0,7	0,3	0,2
$C_3H_6$	1,4	0,9	0,4
$C_3H_8$	0,8	0,3	0,0
$C_4H_8$	0,9	0,5	0,4
<i>изо</i> - $C_4H_{10}$	2,6	1,2	0,4
$C_4H_{10}$	0,3	0,1	0,0 (5)
бензина	34,8	22,3	16,8
кокса	2,2	1,2	0,7
Массовый групповой состав бензина, %			
алканы	50	41	29
циклоалканы	20	19	18
арены	18	19	16
алкены	12	21	37
Октановое число бензина (и. м.)	81,3	83,6	84,4

степени термодаровой обработкой аморфных катализаторах. Снижение их активности приводит не только к уменьшению глубины крекинга и выхода бензина, но и к существенному изменению химического состава бензина. В результате снижения роли реакции перераспределения водорода уменьшается содержание алканов и растет содержание алкенов.

На свойства алюмосиликатных катализаторов сильно влияют накапливающиеся в них металлы. Отравление катализатора металлами может быть двух типов. Щелочные металлы нейтрализуют кислые центры катализатора и снижают в результате число работающих активных центров. Активность катализатора при этом снижается, но селективность остается неизменной. Отравление никелем, ванадием, железом, медью, свинцом мало влияет на кислотную активность катализатора, но приводит наряду с протеканием обычных реакций каталитического крекинга к катализу распада углеводородов на элементы, что резко увеличивает выход водорода и кокса. В наибольшей степени распад на элементы катализируют никель, кобальт и медь. Обычно сырье каталитического

крекинга содержит железо, ванадий и никель. Отравляющее действие ванадия примерно в 4, а никеля — в 14 раз выше, чем железа. Помимо увеличения образования водорода и кокса, тяжелые металлы ускоряют спекание пор катализатора. Влияние отложения металлов на поверхности катализатора очень велико. Так, при повышении массового содержания никеля в катализаторе от 0,010 до 0,017 % для сохранения выхода кокса оказалось необходимым понизить глубину крекинга в такой степени, что объемный выход

**ТАБЛИЦА 8.4. Свойства свежего и равновесного шарикового катализаторов**

Показатели	Аморфные		Цеолитсодержащий А		Цеолитсодержащий В	
	свежий	равновесный	свежий	равновесный	свежий	равновесный
Насынная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,74	0,78	0,67	0,73	0,74	0,78
Средний диаметр частиц, мм	3,5	3,0	3,5	3,0	3,5	3,0
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	195	85	200	135	140	102
Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,35	0,30	0,46	0,37	0,44	0,40
Средний диаметр пор, нм	7,2	14,1	9,2	11,0	12,6	15,7

бензина снизился с 48,9 до 43,9 % на сырье; при этом выход водорода повысился в 6 раз.

В процессе с микросферическим катализатором накопление металлов в нем происходит быстрее, чем с шариковым. Объясняется это тем, что значительная часть металлов сосредоточивается на поверхности и в поверхностном слое катализатора. В результате истирания шарикового катализатора металлы удаляются с пылью, отсеиваемой от циркулирующего катализатора.

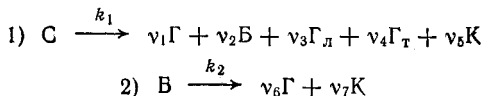
На результатах крекинга на цеолитсодержащих катализаторах накопление металлов сказывается значительно меньше. Так, присутствие в сырье до 0,03 % никеля и 0,1 % ванадия не влияют существенно на результаты процесса. Отчасти это, видимо, связано с молекулярно-ситовым действием цеолитов, так как металл-органические соединения в основном сконцентрированы в наиболее высокомолекулярной части сырья.

В результате дезактивации катализатора и добавления в систему свежего для восполнения потерь работающий катализатор имеет некоторые *равновесные* свойства, зависящие как от свойств свежего катализатора, так и от условий его работы (табл. 8.4).

### 8.3. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ

Так как целевым продуктом процесса является бензин, влияние как переменных факторов, так и постоянных, определяемых конструкцией аппаратуры, целесообразно рассматривать главным образом с точки зрения выхода и качества бензина. При этом процесс каталитического крекинга условно и весьма приблизительно

можно описать схемой, учитывающей распад образующегося бензина (первая стадия описывает крекинг сырья, вторая — крекинг бензина):



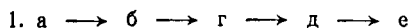
где С — сырье;  $\Gamma$  — газ; Б — бензин;  $\Gamma_{\text{л}}$  — легкий газойль;  $\Gamma_{\text{т}}$  — тяжелый газойль; К — кокс;  $\nu_i$  — стехиометрические коэффициенты.

### 8.3.1. Температура

При заданных катализаторе, сырье и остальных параметрах процесса в случае различных температур крекинга осуществляются различные кинетические режимы протекания реакции. С повышением температуры и первая стадия, и вторая переходят из кинетической области во внутридиффузионную и затем — во внешнедиффузионную. Так как для второй стадии энергия активации выше, а коэффициент диффузии молекул бензиновой фракции больше, чем исходного сырья, переход из одной области в другую для первой и второй стадий осуществляется при различных температурах; для второй стадии внутри- и внешнедиффузионное торможение проявляется при значительно более высоких температурах, чем первой. В результате при различных температурах процесса могут осуществляться следующие случаи:

а) обе стадии протекают в кинетической области; б) первая стадия протекает во внутридиффузионной области, а вторая — в кинетической; в) обе стадии протекают во внутридиффузионной области; г) первая стадия протекает во внешнедиффузионной области, а вторая — в кинетической; д) первая стадия протекает во внешнедиффузионной области, а вторая — во внутридиффузионной; е) обе стадии проходят во внешнедиффузионной области.

Повышение температуры реакции влияет на кинетику процесса по схеме:



или



Первый или второй путь осуществляется в зависимости от соотношения кинетических и диффузионных параметров первой и второй стадий. В случае е) бензин полностью разлагается (так как скорость диффузии усредненной молекулы бензина от внешней поверхности частиц катализатора меньше скорости ее распада). Поэтому максимальная температура процесса не может достигать такой, при которой осуществляется переход от случая д) к случаю е).

Повышение температуры во всех случаях увеличивает скорость распада бензина относительно скорости крекинга сырья, однако степень влияния изменения температуры в различных случаях различна. При протекании обеих стадий в кинетической области со-

отношение их скоростей равно:

$$(\omega_1/\omega_2)_a \equiv e^{(E_2 - E_1)/RT}$$

где  $E_2$  и  $E_1$  — энергии активации соответственно второй и первой стадий.

В случае б):

$$(\omega_1/\omega_2)_б \equiv e^{(E_2 - 0,5E_1)/RT}$$

Так как  $(E_2 - 0,5E_1) > (E_2 - E_1)$ , влияние изменения температуры при переходе процесса от случая а) к случаю б) усиливается.

В случае в)

$$(\omega_1/\omega_2)_в \equiv e^{0,5(E_2 - E_1)/RT}$$

т. е. влияние изменения температуры на соотношение скоростей первой и второй стадий меньше, чем в случаях а) и б).

Наконец, при максимально допустимых температурах, соответствующих случаю д):

$$(\omega_1/\omega_2)_д \equiv e^{(0,5E_2 - E_D)/RT}$$

где  $E$  — энергия активации диффузии сырья.

Оптимальным является случай г), когда первая стадия реакции тормозится диффузией максимально, а вторая не тормозится ею вообще. В результате концентрация углеводородов, входящих в бензиновую фракцию, на поверхности катализатора минимальна и отношение скорости распада бензина к скорости его образования имеет наименьшее значение. Влияние изменения температуры в этом случае максимально:

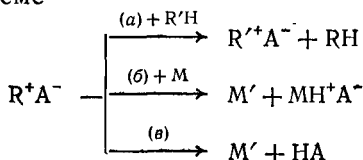
$$(\omega_1/\omega_2)_г \equiv e^{(E_2 - E_D)/RT}$$

Повышать температуру крекинга имеет смысл до перехода первой стадии реакции во внешнедиффузионную область. Дальнейшее повышение температуры практически не влияет на скорость первой стадии, но ускоряет вторую и выход бензина снижается.

Температуры, при которых первая стадия крекинга переходит из кинетической во внутридиффузионную область и из внутри- во внешнедиффузионную, зависят от свойств сырья, активности катализатора, размера его пор и частиц. Для данного катализатора утяжеление сырья, повышая скорость реакции и снижая скорость диффузии, уменьшает температуры перехода. Для сырья заданного фракционного состава повышение в нем концентрации алкенов и аренов, крекирующихся с большой скоростью, дает такой же эффект. При сырье заданного состава и катализаторе заданной активности переход реакции из кинетической области во внутридиффузионную осуществляется тем при меньшей температуре, чем меньше средний диаметр пор. Переход из внутридиффузионной области во внешнедиффузионную осуществляется при катализаторе данной активности для данного сырья при тем меньшей температуре, чем больше размеры частиц катализатора. Таким образом, максимально допустимая температура крекинга, при которой достигается переход первой стадии реакции во внешнедиффузион-

ную область, зависит от свойств сырья, активности катализатора и размера его частиц. На микросферическом катализаторе при крекинге сырья, перегоняющегося в пределах 300—500 °С, внешне-диффузионная область достигается при 540—560 °С, на шариковом катализаторе зернением 3—5 мм — при 480—510 °С.

Изменение температуры крекинга при заданной степени превращения сырья существенно влияет на качество бензина. Повышение температуры увеличивает скорость мономолекулярных элементарных реакций относительно скорости бимолекулярных элементарных реакций, которые всегда имеют меньшую энергию активации. В результате соотношение скоростей  $w_a/(w_a + w_b)$  элементарных реакций карбкатиона, соответствующего бензиновому углеводороду, по схеме



с повышением температуры возрастает. Это приводит к возрастанию содержания в бензине алкенов и снижению — алканов и аренов (образующихся из циклоалканов при ступенчатой передаче

**ТАБЛИЦА 8.5.** Влияние температуры на результаты крекинга тяжелого газойля на шариковом аморфном алюмосиликатном катализаторе

Показатели	Средняя температура в реакторе, °С		
	454	482	510
Относительная скорость подачи сырья	1	1,6	2,5
Массовый выход, % (на сырье)			
газа	15,65	17,20	19,80
бензина	34,6	33,5	32,2
кокса	4,8	4,2	3,7
Октановое число бензина (и. м.)	91,2	94,0	95,0

водорода). Снижение роли реакции перераспределения водорода приводит одновременно к уменьшению выхода кокса.

При прочих фиксированных параметрах с увеличением температуры крекинга выход газа и кокса непрерывно возрастает, а выход бензина проходит через максимум. Октановое число бензина вследствие увеличения содержания в нем алкенов возрастает. При заданной степени превращения сырья повышение температуры крекинга при соответствующем возрастании скорости подачи сырья снижает выход бензина и кокса и увеличивает выход газа и октановое число бензина (табл. 8.5).

Выход кокса, как видно из таблицы, снижается в большей степени, чем выход бензина. Есть данные, что дезактивирующее действие кокса, отлагающегося на катализаторе, тем выше, чем

ниже температура, при которой он отлагается. Возможно, это связано с тем, что при относительно низких температурах в первую очередь закоксовываются наиболее активные центры, а при высоких отложение кокса на катализаторе идет неселективно.

Целесообразно вести процесс при максимальной температуре, соответствующей началу внешнедиффузионной области крекинга сырья. При меньших температурах и, следовательно, меньших скоростях подачи сырья, реакционный объем используется хуже, выработка бензина в единицу времени на единицу реакционного объема значительно снижается, а увеличение выхода бензина из сырья невелико.

Каталитический крекинг эндотермичен. Эндотермичность возрастает с увеличением его глубины и при обычных режимах составляет  $200 \div 300$  кДж·кг<sup>-1</sup> сырья.

### 8.3.2. Время реакции

Если процесс каталитического крекинга протекает во внутридиффузионной или кинетической области, то превращение сырья может быть описано уравнением самотормозящейся реакции первого порядка. Для реактора идеального вытеснения связь между скоростью подачи сырья  $u_0$  (в моль·ч<sup>-1</sup>) и степенью его превращения  $x$  (в %) выражается уравнением

$$ux = -u_0 \ln(1 - x) - \alpha$$

где  $\alpha$  — величина, пропорциональная константе скорости реакции.

Разложение  $\ln(1 - x)$  в ряд при учете только первых двух членов разложения (что справедливо при небольших значениях  $x$ ) дает выражение

$$x = (2\alpha/u_0)^{1/2}$$

Величина  $u_0$  пропорциональна объемной скорости  $v$  (количеству объемов жидкого сырья, подаваемого на единицу реакционного объема в единицу времени), следовательно

$$x = A/v^{1/2}$$

где  $A$  — постоянная, зависящая от других переменных факторов процесса.

Таким образом, степень превращения сырья обратно пропорциональна корню квадратному из объемной скорости. Увеличение объемной скорости снижает степень превращения сырья и выходы газа, бензина и кокса (табл. 8.6, 8.7).

Как видно из данных этих таблиц, выходы газа и кокса при уменьшении объемной скорости возрастают в значительно большей степени, чем выход бензина. Это связано с большим коксо- и газообразованием при крекинге промежуточных продуктов, более ароматизованных и с меньшей молекулярной массой, чем исходное сырье. Сильное снижение объемной скорости приводит в результате разложения бензина к уменьшению его выхода. Окта-



**ТАБЛИЦА 8.6. Влияние объемной скорости на результаты каталитического крекинга на аморфном катализаторе**

Показатели	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>		
	0,5	1,0	2,0
Массовый выход, %			
газа	15,7	11,9	8,9
бензина С <sub>5</sub> и выше	33,7	30,4	25,0
газоля	46,7	55,5	64,3
кокса	3,9	2,5	1,8
Октановое число бензина (н. м.)	90	92	91
Плотность газоля ( $\rho_4^{20}$ )	0,8990	0,8911	0,8849
Отношение выходов			
бензин : газ	2,14	2,55	2,81
бензин : кокс	5,65	12,1	13,9

**ТАБЛИЦА 8.7. Влияние объемной скорости на результаты каталитического крекинга легкого (255—330 °С) парафинистого (80% алкенов) газоля на цеолитсодержащем катализаторе**

Показатели	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>							
	2		5		10		25	
	475 °С	525 °С	475 °С	525 °С	475 °С	525 °С	475 °С	525 °С
Массовый выход, %								
газа	10,2	22,9	5,9	17,2	3,1	10,0	1,4	5,1
бензина	47,7	37,6	37,1	39,6	27,1	28,7	14,1	15,7
кокса	3,10	3,50	0,96	1,23	0,38	0,87	0,23	0,3
Отношение выходов								
бензин : газ	4,68	1,64	6,29	2,31	8,75	2,87	10,05	3,08
бензин : кокс	15,40	10,70	38,80	32,2	71,40	33,00	61,20	52,30

новое число бензина при увеличении объемной скорости несколько возрастает вследствие повышения содержания в нем алкенов.

На современных установках, использующих высокоактивные цеолитсодержащие микросферические катализаторы, крекинг проводится в катализаторопроводе в режиме идеального вытеснения и время реакции составляет несколько ( $\approx 10$ ) секунд. При крекинге в кипящем слое вследствие меньшей эффективности реактора идеального смешения оптимальное время крекинга при прочих равных условиях больше, еще больше оно при крекинге на шариковом катализаторе, так как температура процесса ниже.

### 8.3.3. Кратность циркуляции катализатора

С увеличением превращения сырья на единицу массы катализатора растет содержание в нем кокса и, следовательно, снижается его активность. Увеличение содержания кокса на катализа-

торе уменьшает число активных центров на единице его поверхности, но активность свободных центров в первом приближении не меняется относительно исходной, и соответствующим снижением объемной скорости достигается получение тех же результатов, что и на незакоксованном катализаторе. В практике объемная скорость не меняется, по мере закоксовывания катализатора скорость подачи сырья в расчете на активный центр повышается и закоксовывание катализатора влияет на результаты крекинга так же, как и увеличение объемной скорости.

Степень отработки катализатора за время его пребывания в реакторе характеризуется при прочих равных условиях подачей

**ТАБЛИЦА 8.8. Влияние кратности циркуляции катализатора на результаты каталитического крекинга**

Показатели	Кратность циркуляции катализатора, кг/кг			
	1,25	2,5	5,0	10,0
Массовый выход, %				
газа	11,93	14,45	17,05	19,58
бензина	80,37	31,55	37,55	38,22
газойля	55,20	50,50	89,40	34,90
кокса	2,50	3,50	5,60	7,30
Отложение кокса на катализаторе, % (на катализатор)	2,0	1,4	1,12	0,73

сырья, перерабатываемого на единицу массы катализатора, или обратной величиной — *кратностью циркуляции катализатора* — отношением массы катализатора к массе сырья, поступающих в реактор. Повышение кратности циркуляции катализатора увеличивает его среднюю за время пребывания в реакторе активность, и при прочих равных условиях степень превращения сырья увеличивается (табл. 8.8).

Хотя выход кокса на сырье при увеличении кратности циркуляции катализатора вследствие углубления крекинга растет, содержание кокса на катализаторе, выходящем из реактора, значительно уменьшается. Это существенно облегчает процесс регенерации катализатора.

С увеличением кратности циркуляции повышается истирание шарикового катализатора и в результате его расход, поэтому кратность циркуляции шарикового катализатора обычно не превышает 4 кг/кг. В процессе с псевдоожиженным катализатором применяют кратность циркуляции 7—15 кг/кг сырья.

#### 8.3.4. Давление

С увеличением давления повышается адсорбция на катализаторе высококипящих компонентов сырья и продуктов крекинга и интенсифицируется образование кокса. Ниже приведены дан-

ные о влиянии давления на выход кокса при каталитическом крекинге:

Давление, МПа	0,04	0,06	0,1	0,18	0,27
Выход кокса, % (на сырье)	1,0	1,6	2,0	3,3	3,9

Эти данные относятся к переработке легкого газойля. При применении в качестве сырья тяжелого газойля повышение давления увеличивает долю сырья и продуктов, находящихся в реакторе в жидкой фазе; влияние давления на выход кокса в этом случае больше. В промышленной практике давление в реакторе обычно не превышает 0,2—0,25 МПа, а парциальное давление углеводородов вследствие ввода водяного пара меньше.

### 8.3.5. Сырье

Качество сырья существенно влияет на выходы продуктов и качество бензина каталитического крекинга (табл. 8.9).

**ТАБЛИЦА 8.9. Влияние сырья на результаты каталитического крекинга в заданных условиях**

Показатели	Фракции тяжелой суруханской нефти, °С			Фракции тяжелой балахонской нефти, °С		
	250—300	300—350	350—400	250—300	300—350	350—400
Массовый групповой углеводородный состав сырья, %						
арены	15,7	14,3	20,8	30,1	35,1	39,5
циклоалканы	31,2	16,7	2,0	64,9	51,9	41,7
алканы	53,1	69,0	77,2	5,0	13,7	18,8
Массовый выход, % (на сырье)						
бензина	38,8	37,8	34,9	32,7	32,0	29,2
кокса	1,8	2,0	5,1	4,0	5,2	5,5
Массовый групповой углеводородный состав бензина, %						
алкены	9,7	13,0	15,5	7,3	9,6	12,0
арены	37,0	34,6	45,8	52,7	49,9	52,0
циклоалканы	11,2	8,4	6,6	28,4	26,5	26,0
алканы	42,1	44,0	32,1	11,6	14,0	16,0
Октановое число (м. м.)	80,0	76,6	79,2	83,0	80,3	—

По мере утяжеления фракций данной нефти выход при их крекинге бензина снижается, а кокса повышается. При крекинге в одинаковых условиях фракций высокопарафинистой нефти и нефти с высоким содержанием аренов и циклоалканов выход кокса во втором случае выше, а бензина — ниже. При этом в бензине значительно выше содержание аренов и в результате несколько выше октановое число.

В табл. 8.10 приведены результаты крекинга в заданных условиях различных групп углеводородов, выделенных из фракции 350—450 °С сернистой нефти.

**ТАБЛИЦА 8.10. Результаты каталитического крекинга (в заданных условиях) фракции 350—450 °С и выделенных из нее групп углеводородов на аморфном алюмосиликатном катализаторе**

Сырье	Массовый выход, %			Массовый выход, %	
	на фракцию 350—450 °С	на крекируемое сырье		массовое содержание в бензине, %	
		бензина	кокса	алкенов	аренов
Фракция 350—400 °С					
до обессмоливания	100	31,7	5,2	23,9	17,1
частично обессмоленная	95	34,4	5,1	15,0	21,0
обессмоленная	90	36,6	4,9	17,4	15,1
без смол и тяжелых аренов	68	45,1	3,9	19,5	13,9
Алканы, циклоалканы и легкие арены	60	45,2	3,5	22,0	10,9
Алканы и циклоалканы	45	43,9	3,4	29,0	6,5
Тяжелые арены	20	20,7	8,0	27,4	22,1

Смолы и тяжелые арены дают при крекинге мало бензина и много кокса. Легкие и средние арены крекируются примерно с такими же выходами бензина и кокса, как алканы и циклоалканы. Получаемые из них бензиновые фракции содержат больше аренов, чем при крекинге алканов и циклоалканов.

Из сопоставления данных табл. 8.10 о результатах крекинга тяжелых аренов, обессмоленной фракции и фракции, из которой удалены тяжелые арены, видно, что выход кокса — величина аддитивная, а выход бензина ниже аддитивного. Присутствие в сырье смол и тяжелых аренов снижает выход бензина в результате не только меньшего выхода его из самих смол и тяжелых аренов, но и торможения крекинга других групп углеводородов, хуже адсорбирующихся на активных центрах поверхности катализатора. В случае цеолитсодержащих катализаторов вследствие молекулярно-ситового эффекта смолы и высокомолекулярные тяжелые арены влияют на результаты крекинга значительно меньше. Если в сырье содержатся асфальтены, то они вследствие высокой адсорбируемости на катализаторе и нелетучести практически полностью превращаются в кокс.

Существенное влияние на результаты крекинга оказывают имеющиеся в сырье азотсодержащие соединения. Обладая высокой основностью, они прочно адсорбируются на кислотных активных центрах и блокируют их. Ядами для алюмосиликатных катализаторов являются азотистые основания; аммиак и алифатические амины на активность алюмосиликатов не влияют. При одинаковых основных свойствах большее дезактивирующее воздействие на катализатор оказывают азотсодержащие соединения с большей молекулярной массой. После выжига кокса активность (отравленность азотистыми основаниями) катализатора полностью восстанавливается. Влияние на глубину крекинга различных со-

единений азота, добавляемых к декалину (в пересчете на азот 0,11 %), в заданных условиях характеризуется следующими данными (в %): без добавки — 41,9; с аммиаком и метиламином — 42; с диамиламином — 42,3; с пиридином — 26,8; с индолом — 25,1; с 1-аминонафталином — 21,8; с хинолином — 8,5; с акридином — 8,2.

Цеолитсодержащие катализаторы отравляются азотом в промышленных условиях в значительно меньшей степени, чем аморфные. Большая часть азота в сырье сосредоточена в высокомолекулярных полициклических аренах, и молекулярно-ситовые свойства цеолитов препятствуют отравлению их активных центров. Серу- и кислородсодержащие соединения сырья на активность синтетических алюмосиликатных катализаторов не влияют.

#### 8.4. РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Регенерация катализатора состоит из следующих операций: а) отпарка от катализатора адсорбированных на нем углеводородов; б) выжиг кокса кислородом воздуха; в) обработка регенерированного катализатора водяным паром.

Первая операция значительно снижает содержание на катализаторе органических продуктов и необходима для снижения нагрузки на регенератор. Цель третьей операции — гидратация катализатора, так как при некоторых условиях в регенераторе катализатор частично дегидратируется, что снижает его активность. Выжиг кокса проходит с выделением большого количества теплоты (25 000—31 500 кДж·кг<sup>-1</sup> кокса). В кинетической области горения кокса реакция имеет первый порядок по коксу и кислороду и энергию активации 147—167 кДж·моль<sup>-1</sup>. Скорость горения кокса несколько зависит от условий крекинга; с увеличением содержания в коксе углерода скорость его горения снижается.

При использовании шарикового катализатора кинетическая область горения кокса осуществляется при температурах ниже 500—550 °С. При более высоких температурах горение кокса идет во внутридиффузионной и внешнедиффузионной областях. Повышать температуру регенерации во внешнедиффузионной области нерационально, так как скорость процесса при этом не увеличивается, а возможность местных перегревов частиц катализатора, приводящих к необратимой дезактивации, возрастает. Повышение скорости регенерации в этом случае возможно в результате улучшения контакта между воздухом и катализатором и увеличения парциального давления кислорода.

Углерод кокса сгорает до оксидов углерода (II) и (IV), причем соотношение их в газах регенерации зависит от химического состава катализатора. При значительной концентрации оксида (II) возможно возникновение его неконтролируемого догорания в газах регенерации, что приводит к прогару оборудования. Введение в состав катализатора небольших количеств активных катализаторов окисления — в частности 0,15 % хрома, считая на оксид хро-

ма (III) — устраняет образование оксида углерода (II). При этом возрастает, разумеется, экзотермичность горения кокса, и нужно более интенсивно отводить теплоту из регенератора. В случае кипящего слоя микросферического катализатора внешнедиффузионная область достигается при значительно более высоких температурах, возможность локальных перегревов практически устраняется и целесообразно проводить регенерацию при значительно более высоких температурах — до 680—690 °С. При дальнейшем повышении температуры необратимое старение катализатора резко ускоряется.

По мере выгорания кокс обогащается углеродом, так как сгорание содержащегося в нем водорода идет с большей скоростью, чем сгорание углерода кокса. В результате скорость горения кокса значительно понижается. По-видимому, в результате резкого снижения реакционной способности кокса при малых его концентрациях кажущийся порядок реакции его горения становится вторым по содержанию кокса. Поэтому наиболее затруднена глубокая регенерация катализатора. Наличие в составе катализатора металла — катализатора окислительно-восстановительных реакций — позволяет значительно снизить содержание кокса в регенерированном катализаторе — до 0,1 % и менее, так как скорость горения остаточного кокса возрастает в этом случае на порядок и более. При высоком содержании кокса на регенерируемом катализаторе затруднен отвод из регенератора больших количеств теплоты. Поэтому регенерация катализатора в общем осуществляется значительно легче, когда установки каталитического крекинга работают с высокой кратностью циркуляции катализатора.

## 9. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ

В нефтеперерабатывающей промышленности применяются изомеризация бутана с целью расширения ресурсов изобутана для процесса алкилирования его алкенами и изомеризация пентана и гексана для повышения октанового числа головных фракций бензинов. Октановые числа продуктов изомеризации алканов  $C_7$  и выше невысоки, а селективность процесса низка, поэтому изомеризацию применяют только для бутана, пентана и гексана.

### 9.1. ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

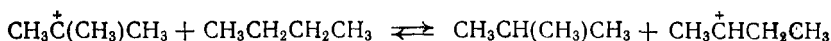
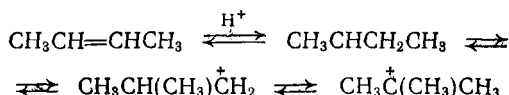
Термодинамическое равновесие в смеси нормальные алканы — изоалканы с повышением температуры смещается в сторону неразветвленных и малоразветвленных структур. Содержание нормального алкана в равновесной для данной температуры смеси уменьшается с увеличением числа атомов углерода в его молекуле (табл. 9.1).

Изомеризация нормальных алканов идет с небольшим (6—8 кДж·моль<sup>-1</sup>) выделением теплоты. Этот процесс легко катали-

ТАБЛИЦА 9.1. Состав равновесных смесей алкановых углеводородов

Углеводород	Молярный состав, %				
	25 °С	127 °С	227 °С	327 °С	527 °С
<b>C<sub>4</sub></b>					
бутан	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0
изобутан	72,0	56,0	46,0	40,0	32,0
<b>C<sub>5</sub></b>					
пентан	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0
метилбутан	44,0	65,0	63,0	67,0	63,0
диметилпропан	53,0	24,0	13,0	9,0	5,0
<b>C<sub>6</sub></b>					
гексан	1,3	6,3	13,0	19,0	26,0
метилпентаны	9,6	23,5	36,0	42,0	64,0
диметилбутаны	89,1	70,2	51,0	39,0	10,0

зируется кислотами Льюиса — хлоридом алюминия, фторидом бора, хлоридом цинка. Необходимое условие катализа — присутствие сокатализатора — протонной кислоты. Кислоты Льюиса могут промотироваться и водой, в присутствии которой идет гидролиз с образованием соответствующего галогенводорода. Реакция изомеризации в присутствии алкенов проходит по цепному карбкатионному механизму, приближенно описываемому схемой



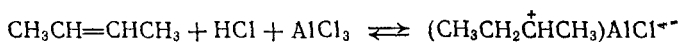
Если сырье не содержит алкенов, то реакция вследствие трудности инициирования цепи не идет. Влияние алкена и бромоводорода на изомеризацию бутана в присутствии бромида алюминия при 25 °С видно из данных следующих опытов:

	1	2	3	4	5
Загрузка, моль/100 моль бутана					
бромид алюминия	10	9,3	9,3	9,3	9,2
бромоводород	0	2,3	2,3	2,3	2,5
бутены	0	0	0	0,08	0,58
Время реакции, ч	508	15	15	15	15
Выход изобутана, %	0,0	0,2	2,1	19,3	65,6

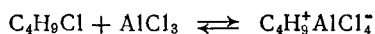
Влияние бутенов на изомеризацию бутана в присутствии хлорида алюминия и хлороводорода при 100 °С в течение 12 ч видно из данных опытов, приведенных ниже:

	1	2	3
Загрузка, моль/100 моль бутана			
хлорид алюминия	5,86	5,86	5,86
хлороводород	3,05	3,05	3,05
бутены	0	0,05	0,28
Выход изобутана, %	0,1	12,6	26,8

В присутствии алкена, но без хлороводорода при невысоких ( $< 150^{\circ}\text{C}$ ) температурах реакция также не идет. Это указывает, что кислоты Льюиса не могут в условиях изомеризации непосредственно образовывать карбкатион. Предполагают, что карбкатионы образуются в результате реакции типа:



Источником карбкатионов может быть и непосредственно вводимый галогенид:



При изомеризации бутана побочные продукты не образуются, а при изомеризации пентана и алканов с большим числом углеродных атомов в молекуле образуются насыщенные продукты разложения легче и тяжелее исходного углеводорода и ненасыщенные углеводороды типа циклопентадиена, дающие с хлоридом алюминия маслообразный комплекс; активность катализатора при этом снижается. Основным продуктом распада с меньшим, чем в исходном углеводороде, числом атомов углерода в молекуле является изобутан.

Побочные реакции эффективно подавляются добавлением в сырье небольших количеств бензола и проведением изомеризации под давлением водорода, что видно из следующих данных опытов по изомеризации пентана с хлоридом алюминия и хлороводородом:

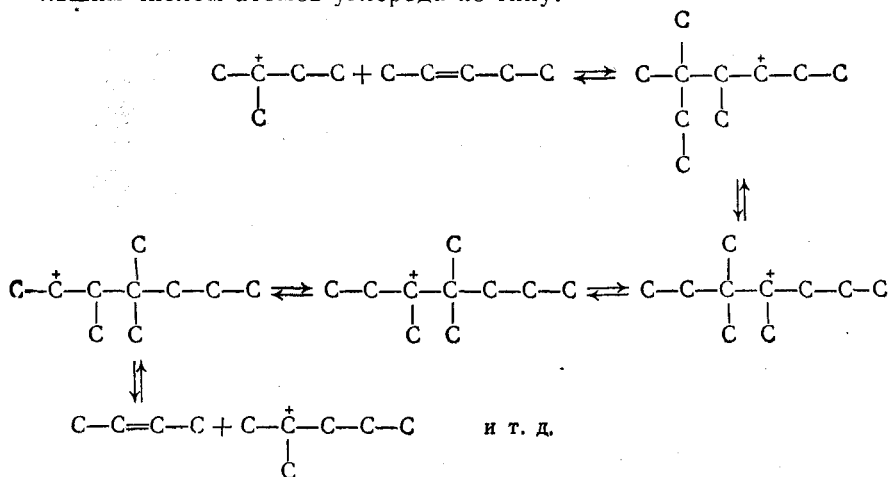
	1	2	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Газ (начальное давление 10 МПа)	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	—	—	—	—	—	—
Температура, $^{\circ}\text{C}$	125	125	100	100	100	100	100	100
Загрузка, %								
пентан	100	100	—	—	—	—	—	—
хлорид алюминия	10	10	—	—	—	—	—	—
хлороводород	9	10	—	—	—	—	—	—
Объемное содержание бензола в сырье, %	—	—	0,0	0,10	0,25	0,50	2,0	10,0
Молярный состав продуктов, %								
метан	4,1	0,0	—	—	—	—	—	—
этан	3,5	0,0	—	—	—	—	—	—
пропан	21,0	0,0	—	—	—	—	—	—
изобутан	28,0	0,5	—	—	—	—	—	—
бутан	9,8	0,5	8,3	4,4	2,3	0,4	0,3	0,6
изопентан	8,0	61,0	17,5	33,6	47,5	49,5	26,3	18,1
пентан	17,2	38,0	67,9	57,3	47,3	48,9	71,3	79,8
$\text{C}_6$ и выше	8,4	0,5	6,3	4,7	2,9	1,9	1,9	1,5

\* Проточная система, 3,4 МПа и объемная скорость подачи сырья  $0,1 \text{ ч}^{-1}$ , 0,1 моль хлороводорода на 1 моль сырья, насыщенного хлоридом алюминия при  $77^{\circ}\text{C}$ .

Образование побочных продуктов объясняется алкилированием алкенов, присутствующих в сырье и образующихся при передаче карбкатионом протона катализатору, и распадом карбкатионов с



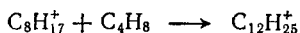
большим числом атомов углерода по типу:



Так как наиболее энергетически выгоден распад с отщеплением третичного карбкатиона, в продуктах распада преобладает изобутан.

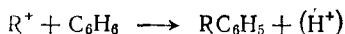
Алкены в результате переноса водорода, полимеризации и циклизации дают сложные высоконасыщенные продукты, образующие комплексные соединения с хлоридом алюминия — маслообразную фазу катализатора, содержащую 60—80 % хлорида алюминия. Образование побочных продуктов сильно увеличивается с температурой реакции в результате увеличения роли распада карбкатионов. Возрастание числа атомов углерода в молекуле алкана интенсифицирует распад, так как эндотермичность реакции снижается. Образование продуктов распада при изомеризации гептана и более тяжелых алканов происходит при разложении карбкатионов, получающихся из исходного углеводорода; стадии алкилирования не требуется, и это сильно интенсифицирует распад.

В случае изомеризации бутана побочные продукты почти не образуются вследствие того, что изооктильный карбкатион, возникающий при алкилировании бутенов, распадается главным образом на третичный бутильный ион и бутен, так как это направление распада ионов  $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$  энергетически наиболее выгодно. Образование же ионов  $\text{C}_{12}^+$ , распад которых приводит к возникновению побочных продуктов, практически исключено, потому что распад изооктильных карбкатионов ввиду того, что концентрация бутенов очень мала, происходит со значительно большей скоростью, чем реакция присоединения:

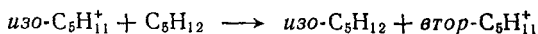


Подавление побочных реакций малыми добавками бензола объясняется тем, что с большой скоростью протекает реакция по-

лимерного иона с бензолом

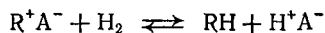


приводящая к подавлению реакции распада; алкилирование бензола полимерными карбокатионами идет быстрее, чем их распад. При малых добавках бензола реакция

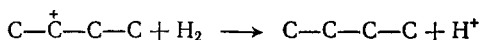


быстрее реакции алкилирования бензола изопентильными ионами и бензол ингибирует побочную реакцию, не влияя на основную. При повышенной концентрации бензола изопентильные ионы в значительной степени вступают в реакцию алкилирования бензола, в результате ингибируются и побочная, и основная реакции.

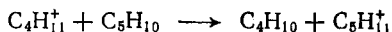
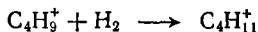
Менее ясен механизм влияния водорода. Экспериментальные результаты можно объяснить тем, что происходит стабилизация карбокатионов по реакции:



Реакции такого типа сильно эндотермичны. Например, газо-фазная реакция:



эндотермична на  $\approx 640$  кДж·моль<sup>-1</sup> и, хотя  $E_D(\bar{A}-\overset{\dagger}{H}) > E_D \times \times (\bar{A}-C_4H_9^{\dagger})$ , весьма сомнительно, чтобы разница в энергиях связи протона и карбокатиона с катализатором имела такой порядок значений. Однако для стабильных ионов эта реакция, по-видимому, возможна. Можно предположить, что она происходит в две стадии по типу:



Суммарная реакция в этом случае экзотермична.

## 9.2. КАТАЛИЗАТОРЫ И РЕЖИМ ПРОЦЕССА

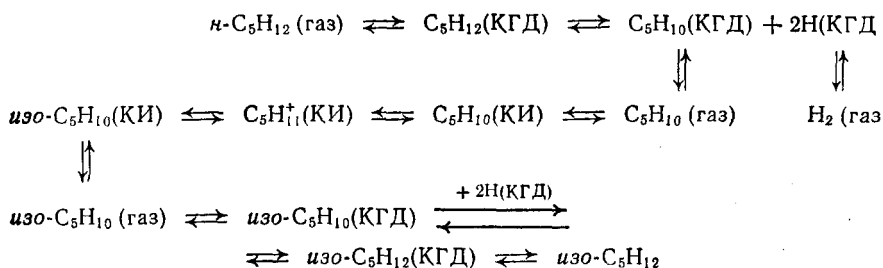
В ранней модификации промышленного процесса изомеризации в качестве катализатора применяли хлорид алюминия, к сырью добавляли  $\approx 5\%$  хлороводорода. Температура изомеризации составляла 90—120°C. При проведении процесса в паровой фазе хлорид алюминия сублимируется из обогреваемой реакционной зоны и кристаллизуется из потока паров углеводородов в холодной зоне аппаратуры. При проведении жидкофазного процесса (который применяли в промышленном масштабе) потери катализатора связаны при тщательном обезвоживании сырья, необходимым для исключения гидролиза хлорида алюминия, с растворимостью хлорида алюминия в углеродной фазе ( $\approx 1\%$ ). Кинетика изомеризации с хлоридом алюминия и хлороводородом изучена плохо. Установлено, что реакция катализируется не только рас-

тиоримым в углеводородной фазе катализатором, т. е. по крайней мере отчасти является гетерогенной. Энергия активации изомеризации бутана найдена равной  $\approx 40$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

В дальнейшем процесс был усовершенствован применением в качестве катализатора раствора 3—8 %  $\text{AlCl}_3$  в растворе хлорида сурьмы (III) с добавлением к сырью 5 % хлороводорода. Температура плавления чистого хлорида сурьмы (III) равна 73 °С и в условиях изомеризации (65—100 °С) катализатор является жидкостью с плотностью и вязкостью, примерно вдвое большими, чем у воды. Это позволяет осуществить хороший контакт катализатора с углеводородной фазой при использовании механического перемешивания. При применении этого катализатора снижаются потери хлорида алюминия в результате снижения давления его насыщенных паров. Чтобы обеспечить нахождение сырья в жидкой фазе, процесс проводили под давлением  $\approx 2$  МПа, а для подавления образования побочных продуктов поддерживали парциальное давление водорода  $\approx 1$  МПа; в некоторых случаях к сырью добавляли 0,3—0,5 % бензола.

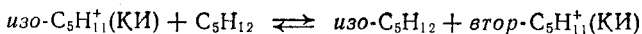
Расход катализатора в результате его растворения в углеводородах, гидролиза и образования комплекса с ненасыщенными побочными продуктами и в этом случае довольно велик (1—2,5 кг хлорида алюминия и 0,15 кг хлорида сурьмы (III) на 1 м<sup>3</sup> жидкого изомеризата). Высокий расход катализатора, его коррозионная агрессивность и ряд технологических трудностей привели к вытеснению этого процесса изомеризацией нормальных алканов на бифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующей-дегидрирующей и кислотной активностью; процесс изомеризации с применением хлорида алюминия утратил значение.

На бифункциональных катализаторах изомеризация протекает по следующей схеме:



Вначале происходит дегидрирование нормального алкана на активном центре катализатора, обладающем гидрирующей-дегидрирующей активностью (в схеме обозначен КГД). На кислотном активном центре (КИ) алкен превращается в карбокатион, который изомеризуется. Изомерные карбокатионы, отдавая протон кислотному активному центру, превращаются в соответствующие алкены, далее гидрирующиеся на активных центрах гидрирования-дегидрирования. Возможно также протекание реакции, не пока-

занной на схеме



что делает процесс цепным.

Активные центры гидрирования-дегидрирования в отсутствие водорода быстро отравляются в результате распада на них углеводородов до элементов, поэтому процесс нужно проводить под давлением водорода. Катализатор, имеющий только кислотную активность, при проведении изомеризации смесей алканов с алканами быстро отравляется коксом как в присутствии водорода, так и без него. При нанесении на такой кислотный катализатор металла, катализирующего гидрирование-дегидрирование, и под давлением водорода закоксовывание кислотных центров резко замедляется, следовательно гидрирующие (дегидрирующие) активные центры не только обеспечивают промежуточное образование алканов, но и предохраняют соседние кислотные активные центры от закоксовывания.

Возможный выход алкена при дегидрировании алкана в условиях изомеризации мал (константы равновесия реакции дегидрирования бутана и пентана составляют в стандартных условиях соответственно около  $10^{-4}$  при 600 К и  $10^{-2,4}$  при 700 К). При низких температурах дегидрирование термодинамически возможно в очень малой степени; например, при 400 К константа равновесия дегидрирования бутана в стандартных условиях равна  $10^{-9,7}$ . С повышением числа атомов углерода в молекуле алкана равновесная глубина дегидрирования несколько возрастает. Так, при 700 К изменение энергии Гиббса при дегидрировании в алкен, имеющий минимальную энергию Гиббса образования из элементов, составляет для бутана и пентана соответственно +30 и +27 кДж·моль<sup>-1</sup>.

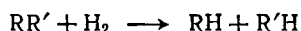
Если считать, что равновесие реакции гидрирования-дегидрирования устанавливается значительно быстрее, чем идет изомеризация, то кинетика изомеризации должна описываться уравнением

$$w = k_{\text{изом}} [\text{алкен}]_{\text{равн}} = k_{\text{изом}} K_p \frac{[\text{алкан}]}{[\text{H}_2]}$$

где  $k_{\text{изом}}$  — константа скорости изомеризации алкена;  $K_p$  — константа равновесия дегидрирования алкана. С уменьшением температуры снижаются и  $k_{\text{изом}}$ , и  $K_p$ , причем  $K_p$  уменьшается в значительно большей степени (теплота дегидрирования, определяющая зависимость константы равновесия от температуры, составляет  $\approx -126$  кДж·моль<sup>-1</sup>, энергия активации собственно изомеризации значительно меньше). Хотя повышение температуры снижает термодинамически возможную степень изомеризации, процесс проводят при относительно высоких температурах для обеспечения приемлемой его скорости. При этом требуемая температура для различных катализаторов определяется изомеризующей, кислотной активностью их, так как скорость реакции пропорциональна  $k_{\text{изом}}$ .

Распад карбкатионов приводит к образованию побочных продуктов реакции — алканов с меньшим, чем у исходного, числом атомов углерода в молекуле (первично при распаде карбкатиона образуется молекула алкена, гидрирующаяся затем до соответствующего алкана).

Выход продуктов распада (гидрокрекинга) относительно выхода продуктов изомеризации много ниже, чем в тех же условиях на таком же в отношении кислотной активности катализаторе, но не содержащем гидрирующего-дегидрирующего компонента. На активных центрах гидрирования-дегидрирования водород находится в виде атомов, связанных с катализатором не очень прочно (энергия связи 200—230 кДж·моль<sup>-1</sup>). По-видимому, карбкатионы могут насыщаться, отрывая гидрид-ион от соседнего центра гидрирования, или атомарный водород способен относительно легко мигрировать от гидрирующего-дегидрирующего к кислотному активному центру. Этим же объясняется подавление коксообразования на кислотных активных центрах в присутствии гидрирующего-дегидрирующего компонента. Частично продукты распада образуются не при изомеризации по карбкатионному механизму, а в результате гидрогенолиза на активных центрах гидрирования-дегидрирования по реакции типа



при которой разрыв связей С—С происходит со скоростью примерно одного порядка.

В качестве бифункциональных катализаторов изомеризации алканов применяют платину и палладий на кислотном носителе — кристаллическом алюмосиликате (типа Y) или промотированном галогеном оксиде алюминия. Содержание платины или палладия в катализаторе составляет 0,2—1 %, более высокое содержание металла удорожает катализатор, не улучшая его свойств. Ниже приведены данные о зависимости изомеризации пентана в заданных условиях от содержания платины на кислотном носителе (в %):

Содержание платины, %	0	0,1	0,25	0,50
Степень превращения пентана, %	2,9	53,6	57,9	60,7
Выход изопентана (на превращенный пентан), %	41,4	85,1	92,2	94,5

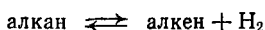
Повышение содержания платины уже с 0,25 до 0,5 % мало влияет на свойства катализатора. Температура процесса определяется в первую очередь активностью катализатора и для различных катализаторов изменяется в очень широких пределах — от 100 до 450 °С. Катализатор платина на галогенированном оксиде алюминия (1—2 % хлора или фтора) наименее активен и используется при 380—420 °С. Катализатор палладий на цеолите позволяет проводить процесс при 330—380 °С. Платиновый или палладиевый катализатор на оксиде алюминия при введении в оксид алюминия

7—10 % галогена имеет очень высокую кислотную активность, и изомеризация успешно осуществляется при 90—200 °С.

Энергия активации изомеризации, по имеющимся данным, составляет  $\approx 84$  кДж·моль<sup>-1</sup>: по-видимому, процесс протекает во внутридиффузионной области. Повышение температуры снижает равновесный выход изоалканов и вынуждает увеличивать рециркуляцию непревращенного алкана. Одновременно несколько увеличивается выход продуктов гидрокрекинга. Однако пока степень превращения исходного нормального алкана не достигает равновесной, селективность изомеризации обычно очень высока — 0,95 и выше.

### 9.2.1. Давление при изомеризации на бифункциональных катализаторах

Повышение давления при заданном молярном отношении водород : углеводород смещает равновесие реакции



влево, в результате скорость изомеризации алкана при постоянном времени реакции снижается. Данные о влиянии давления на изомеризацию гексана при отношении  $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_{14} = 4 : 1$  и постоянном времени реакции приведены ниже:

	0,63 МПа 316 °С	2,2 МПа 316 °С	2,2 МПа 344 °С	4,9 МПа 318 °С	4,9 МПа 345 °С
Степень превращения гексана, %	60,7	32,0	65,6	14,5	33,5
Выход изогексанов, %	49,8	31,3	59,2	13,1	31,0
Селективность	0,82	0,98	0,90	0,91	0,93

Из этих данных видно, что повышение давления при прочих равных условиях снижает степень изомеризации. При повышении давления от 0,63 до 2,2 МПа селективность изомеризации существенно повышается, а при дальнейшем повышении давления до 4,9 МПа незначительно снижается в результате ускорения гидро-

**ТАБЛИЦА 9.2.** Влияние соотношения водород : гексан на результаты изомеризации гексана

Показатели	0,5 моль/моль		2 моль/моль		8 моль/моль	
	316 °С	348 °С	316 °С	345 °С	316 °С	344 °С
Степень превращения гексана, %	22,4	51,7	20,1	52,5	18,5	50,0
Выход изогексанов, %	22,1	50,4	19,1	50,9	17,6	49,3
Селективность	0,99	0,98	0,95	0,97	0,95	0,99

крекинга на металлических активных центрах. Изменение в широких пределах молярного соотношения водород:углеводород не влияет на выход продуктов изомеризации (табл. 9.2).

Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования; в зависимости от свойств катализатора процесс проводится при 1,4—4 МПа и соотношение водород:углеводород = 0,1 ÷ 4 : 1. Увеличивать давление выше 4 МПа нецелесообразно, так как скорость дезактивации катализатора при этом практически уже не изменяется, а скорость изомеризации снижается, несколько снижается также селективность реакции.

### 9.2.2. Время реакции

Изменение времени реакции влияет на степень изомеризации, практически не изменяя ее селективности (если выход изоалканов не достигает термодинамически возможного). Это связано с малой скоростью побочных реакций.

### 9.3. СЫРЬЕ

В результате того, что равновесная глубина дегидрирования нормальных алканов с увеличением числа атомов углерода в молекуле возрастает, скорость изомеризации с увеличением длины его углеродной цепи растет. Так, в одинаковых условиях реакции степень превращения 50 % достигалась для пентана при 384 °С, для гексана при 346 °С и для гептана при 323 °С. С увеличением числа атомов углерода в карбкатионе эндотермичность его распада снижается, вероятность распада возрастает, поэтому выход побочных продуктов гидрокрекинга при заданных условиях изомеризации с удлинением углеродной цепи алкана увеличивается и для нормальных алканов C<sub>7</sub> и выше селективность изомеризации много ниже, чем для C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>. Изомеризация данного алкана в смеси с алканом большей молекулярной массы идет с большей скоростью, чем в чистом виде, что указывает на протекание реакции типа:



Раздельно изомеризовать алканы с различным числом атомов углерода целесообразно, так как можно применять оптимальные условия процесса для каждого углеводорода, когда целевыми продуктами являются индивидуальные изоалканы. Изомеризация алканов C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub> для повышения октанового числа головных фракций бензина успешно осуществляется для суммарной фракции.

Нормальные алкены подвергаются изомеризации со значительно большей скоростью, чем соответствующие алканы в тех же условиях. Продукты реакции имеют такой же состав, как и при

изомеризации алканов, но образуется некоторое количество (2—10 %) алканов с большим числом атомов углерода в молекуле, чем у исходного алкена, в результате протекания алкилирования и полимеризации; повышается коксообразование на катализаторе. Так как гидрирование алкенов идет с выделением значительного количества теплоты, повышается температура в слое катализатора. Проведение изомеризации алкана со значительной примесью алкена по этим причинам осложняется, поэтому целесообразно предварительно гидрировать сырье, содержащее много алкенов.

Платина и палладий, входящие в состав катализаторов изомеризации, отравляются серой. Поэтому содержание серы в сырье должно быть, как правило, менее 0,0002 %. Катализаторы на основе цеолитов более стойки к отравлению серой. Если кислотным компонентом катализатора является оксид алюминия, активированный галогеном, то сырье нужно тщательно осушать, так как вода снижает кислотную активность катализатора, вытесняя из него галоген; содержание воды в продукте, поступающем в реактор, не должно, как правило, превышать  $10^{-3}$  %. Для восполнения потерь галогена к сырию добавляют немного (порядка десяти-тысячных долей процента) галогенорганических соединений. Для катализаторов на основе цеолитов допускается содержание воды в сырье до  $10^{-2}$  %; в этом случае вода блокирует кислотные активные центры, и отравление обратимо.

## 10. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

Каталитический риформинг применяют для повышения октанового числа бензиновых фракций и получения аренов — бензола, толуола и ксилолов. Наиболее распространен процесс риформинга на платиновом катализаторе (платина на кислотном носителе) — *платформинг*. Использувавшийся ранее процесс риформинга на алюмомолибденовом катализаторе — *гидроформинг* — утратил значение вследствие существенно меньшей активности этого катализатора.

Катализаторы платформинга являются бифункциональными — они обладают кислотной и гидрирующей-дегидрирующей активностью.

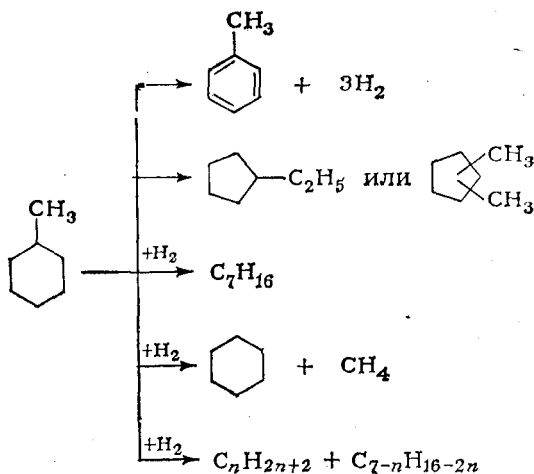
### 10.1. ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

#### 10.1.1. Циклоалканы

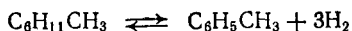
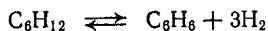
Циклогексаны в условиях риформинга подвергаются дегидрогенизации до соответствующих аренов, изомеризации в циклопентаны, гидрогенолизу и гидрокрекингу. Реакции при риформинге,



например, метилциклогексана могут быть описаны следующей схемой:



Реакции дегидрирования циклогексана и его производных до соответствующих аренов



эндотермичны примерно на  $210 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Повышение температуры и снижение давления увеличивают равновесный выход аренов (табл. 10.1).

Из данных таблицы также видно, что увеличение соотношения водород : углеводород в исходной смеси относительно мало влияет на равновесие реакции, влияние увеличения этого соотношения компенсируется небольшим повышением температуры.

Равновесие реакций изомеризации циклогексанов в циклопентаны, эндотермичных примерно на  $20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , с повышением температуры сдвигается в сторону циклопентанов. Изменение стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ,

ТАБЛИЦА 10.1. Температура достижения заданного равновесного выхода бензола в реакции  $C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2$  (в °С)

Давление, МПа	Молярный выход		
	50%	75%	95%
Исходный продукт $C_6H_{12}$			
0,1	267	280	305
1,0	350	370	405
2,0	375	405	445
4,0	415	445	488
Исходный продукт $C_6H_{12} + 4H_2$			
0,1	275	290	310
1,0	360	380	415
2,0	395	420	455
4,0	435	460	495
Исходный продукт $C_6H_{12} + 10H_2$			
0,1	276	295	315
1,0	365	385	420
2,0	405	425	460
4,0	440	465	505

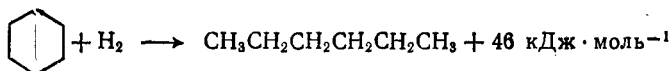
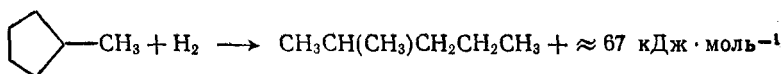
в кДж·моль<sup>-1</sup>) при изомеризации циклогексанов в циклопентаны приведено ниже:

	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К
Циклогексан → метил-циклопентан	+4,5	-0,3	-4,5	-8,7	-12,8	-16,9	-20,8
Метилциклогексан → 1- <i>цис</i> -2-диметил-циклопентан	+18,4	+16,0	+13,9	+11,9	+9,9	+8,0	+6,2



Равновесное содержание циклоалканов C<sub>7</sub> — C<sub>8</sub> представлено ниже (в %):

	295 К	400 К	500 К	600 К
Циклопентаны C <sub>7</sub>	6,9	—	41,5	—
Метилциклогексаны C <sub>7</sub>	93,1	—	58,5	—
Циклопентаны C <sub>8</sub>	0,7	9,1	31,0	40,0
Циклогексаны C <sub>8</sub>	99,3	90,9	69,0	60,0

Гидрогенолиз циклоалканов до соответствующих алканов экзотермичен:



С повышением температуры равновесие сдвигается в сторону образования циклоалканов. Данные об изменении стандартной энергии Гиббса (в кДж·моль<sup>-1</sup>) приведены ниже:

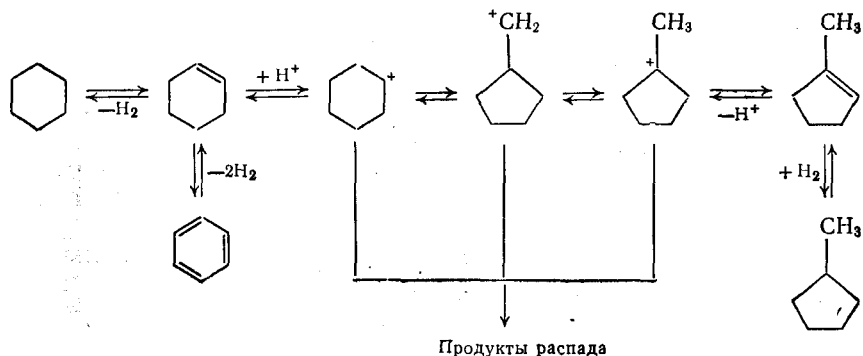
	300 К	700 К	800 К
 + H <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-40,7	-5,3	+3,4
 + H <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-31,9	-16,2	-12,1

Повышение давления и содержания водорода увеличивает термодинамически возможную степень гидрогенолиза.

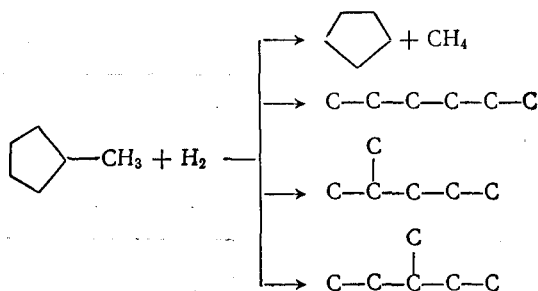
Гидрокрекинг идет с выделением тепла и (при температурах риформинга) с убылью стандартной энергии Гиббса. Тепловые эффекты и изменение стандартной энергии Гиббса в реакциях гидрокрекинга алкилциклогексанов при 800 К следующие:

	Тепловой эффект, кДж·моль <sup>-1</sup>	ΔG, кДж·моль <sup>-1</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> + CH <sub>4</sub>	+54	-45
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+49	-40
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+47	-39
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> → 2- <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+111	-47

Механизм реакций циклогексана при каталитическом риформинге может быть приближенно описан следующей схемой:



Параллельно протекают реакции дегидрирования, изомеризации и крекинга с последующим гидрированием непредельных углеводородов, одновременно в некоторой степени на активных центрах гидрирования-дегидрирования проходят реакции гидрогенолиза:



Реакции гидрирования-дегидрирования проходят на окислительно-восстановительных активных центрах катализатора, а карбкатионные — на кислотных.

Соотношение выходов аренов, продуктов изомеризации и распада, сопровождающегося гидрированием (т. е. гидрокрекинга), зависит от свойств катализатора и условий проведения реакции. Ниже приведены результаты риформинга циклогексана на катализаторе, содержащем платину на кислотном носителе:

	3,5 МПа	0,7 МПа	3,5 МПа	0,7 МПа	0,7 МПа	0,7 МПа
Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	2	2	4	4	4	4
Температура, °С	399	399	399	371	399	427
Степень превращения циклогексана, %	35	68	18	41	65	85
Молярный выход, % (на превращенный циклогексан)						
бензола	21	95	46	96	92	97
метилциклопентана	54	1,6	48	1,6	0,7	0,7

Из этих данных видно, что увеличение давления при данной температуре резко снижает степень превращения циклогексана и выход бензола на превращенный циклогексан, выход же метилциклопентана возрастает. Объясняется это тем, что реакция дегидрирования циклогексана протекает со значительно большей скоростью, чем изомеризация. Повышение давления ограничивает термодинамически возможный выход бензола, и общее превращение в этом случае определяется скоростью изомеризации. То, что выход бензола при риформинге циклогексана определяется не кинетическими, а термодинамическими факторами, видно из данных табл. 10.2.

Термодинамически возможный выход аренов из алкилпроизводных циклогексана несколько выше, чем из циклогексана в тех

**ТАБЛИЦА 10.2. Риформинг циклогексана при объемной скорости  $3 \text{ ч}^{-1}$  и молярном отношении  $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 4$**

Давление, МПа	Температура, °С	Молярное содержание бензола в продуктах риформинга, %	
		получено	рассчитано
2,1	427	70	72
2,1	482	90	89
2,1	510	93	95
4,2	427	33	31
4,2	510	92	94

**ТАБЛИЦА 10.3. Риформинг метилциклогексана при объемной скорости  $3 \text{ ч}^{-1}$  и молярном отношении  $\text{H}_2 : \text{C}_7\text{H}_{14} = 4$**

Давление, МПа	Температура, °С	Молярное содержание толуола в продуктах риформинга, %	
		получено	рассчитано
2,1	427	83	85
2,1	482	92	96
4,2	427	48	45

же условиях. В табл. 10.3 приведены соответствующие данные для метилциклогексана.

Высокая кислотная активность катализатора может приводить к снижению выхода аренов в результате повышения скорости изомеризации циклогексанов в циклопентаны. Влияние кислотной активности катализатора на результаты риформинга смеси циклогексанов  $\text{C}_8$  при 2,1 МПа, 493°С и объемной скорости подачи сырья  $1,5 \text{ ч}^{-1}$  видно из нижеприведенных данных:

Катализатор	Степень превращения, %	Молярный выход ароматических углеводородов $\text{C}_8$ , % (на превращенное сырье)
Стандартный	97	97
С высокой кислотной активностью	94	65

Алкилциклопентаны подвергаются при риформинге превращениям по схеме, приведенной выше для циклогексана. Скорость ароматизации метилциклопентана и выход бензола на превращенный метилциклопентан значительно ниже, чем для циклогексана,

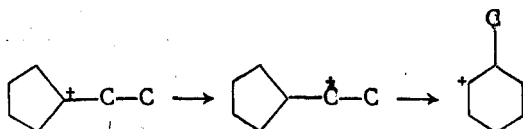
а выход продуктов гидрокрекинга выше. С повышением температуры степень превращения метилциклопентана в бензол при прочих равных условиях повышается. Результаты риформинга метилциклопентана при 0,7 МПа приведены ниже:

Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	4	2	2
Температура, °С	496	460	482
Степень превращения, %	60,5	66,1	85,4
Молярный выход бензола, % (на превращенный метилциклопентан)	61,7	66,6	74,0

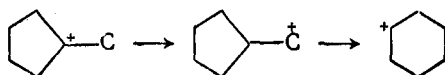
Молярный выход (в %) продуктов риформинга метилциклопентана при 3,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 3,0 ч<sup>-1</sup> и молярном соотношении  $H_2 : C_6H_{12} = 10$  представлен ниже:

	454 °С	482 °С	510 °С	538 °С
C <sub>1</sub> —C <sub>4</sub>	4,5	4,9	8,1	12,5
C <sub>5</sub>	0,1	1,3	1,3	1,3
Гексан	9,0	9,4	9,8	7,7
Диметилбутан	4,5	2,2	1,0	1,6
Метилпентан	19,9	20,6	15,8	14,8
Метилциклопентан	44,8	35,7	28,2	16,2
Циклогексан	3,6	1,9	1,0	0,7
Бензол	16,5	27,9	41,2	51,8

Этилциклопентан ароматизуется значительно легче, чем метилциклопентан. Это объясняется меньшей эндотермичностью изомеризации

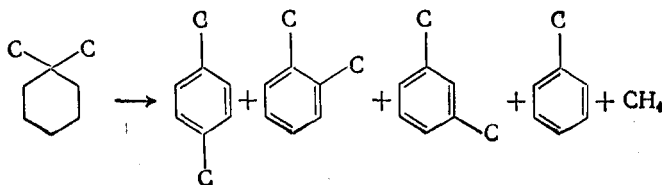


по сравнению с

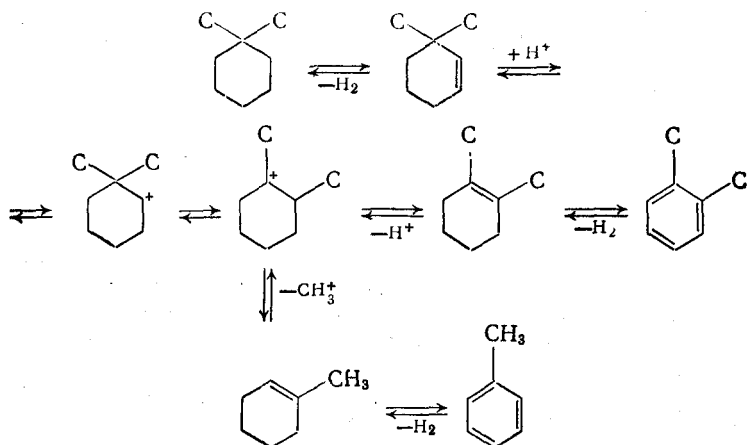


(в первом случае третичный карбокатион изомеризуется во вторичный, а во втором — в первичный).

гем-Замещенные циклогексаны ароматизуются с отщеплением алкильной группы или с ее миграцией:



Реакция идет, по-видимому, в основном по схеме:

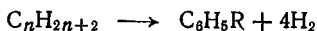


Ароматизация *гем*-замещенных циклогексанов происходит труднее, чем соответствующих алкилциклогексанов.

Циклоалканы с числом углеродных атомов в молекуле более 10 дают в условиях риформинга значительные выходы нафталинов и других конденсированных ароматических углеводородов.

### 10.1.2. Алканы

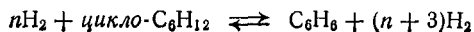
Алканы при риформинге подвергаются изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу. Реакция дегидроциклизации



проходит с поглощением  $251 \pm 7$  кДж·моль<sup>-1</sup> теплоты. Дегидроциклизация алканов происходит значительно труднее, чем ароматизация циклоалканов; заданный выход аренов термодинамически возможен при значительно более высоких температурах, чем для циклоалканов. С увеличением длины углеродной цепи алкана константа равновесия реакции дегидроциклизации увеличивается, что видно из следующих данных:

	400 К	600 К	800 К
$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2$	$3,82 \cdot 10^{-12}$	0,67	$3,68 \cdot 10^5$
$C_7H_{16} \rightarrow C_7H_8 + 4H_2$	$6,54 \cdot 10^{-10}$	31,77	$9,03 \cdot 10^6$
$C_8H_{18} \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + 4H_2$	$7,18 \cdot 10^{-10}$	39,54	$1,17 \cdot 10^7$
$C_9H_{20} \rightarrow C_8H_7C_6H_6 + 4H_2$	$1,42 \cdot 10^{-9}$	65,02	$1,81 \cdot 10^7$

Повышение давления снижает термодинамически возможный выход аренов при дегидроциклизации алканов в большей степени, чем при дегидрогенизации циклогексанов. Объясняется это следующим. Для реакции



константа равновесия может быть выражена следующим образом:

$$K_p = \frac{p_p^{C_6H_6} (p_p^{H_2})^3}{p_p^{C_6H_{12}}} = \frac{x(3x+n)^3}{(1-x)(1+3x+n)^3} P^3$$

где  $p_p^i$  — парциальное давление компонента  $i$  в термодинамически равновесной смеси;  $P$  — общее давление;  $x$  — степень превращения при равновесии.

Аналогично для реакции:

$$nH_2 + C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_6 + (n+4)H_2$$

$$K_p = \frac{p_p^{C_6H_6} (p_p^{H_2})^4}{p_p^{C_6H_{14}}} = \frac{x(4x+n)^4}{(1-x)(4x+n+1)^4} P^4$$

Увеличение давления в  $m$  раз увеличивает значение  $K_p$ , необходимое для достижения заданной степени превращения  $x$ , в случае дегидрогенизации циклогексанов в  $m^3$ , а при дегидроциклизации алканов — в  $m^4$  раз.

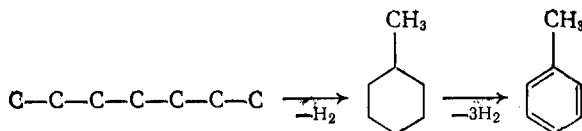
Однако с повышением температуры константа равновесия дегидроциклизации увеличивается в большей степени, чем дегидрогенизации, так как тепловой эффект первой реакции приближенно на 42 кДж·моль<sup>-1</sup> больше (табл. 10.4).

ТАБЛИЦА 10.4. Константы равновесия реакций ароматизации циклогексана и гексана

Реакция	$K_p$			$K_p^{700}/K_p^{600}$	$K_p^{800}/K_p^{700}$
	600 К	700 К	800 К		
цикло- $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$	4,07 · 10	2,29 · 10 <sup>4</sup>	2,52 · 10 <sup>6</sup>	563	110
$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2$	0,67	1,25 · 10 <sup>3</sup>	3,68 · 10 <sup>5</sup>	1875	294

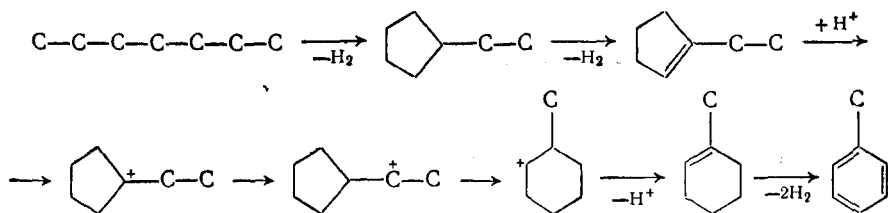
Механизм ароматизации алканов значительно менее ясен, чем механизм ароматизации циклоалканов. Возможны следующие пути ароматизации.

1. Циклизация в соответствующий циклогексан на металлическом активном центре с последующим дегидрированием:

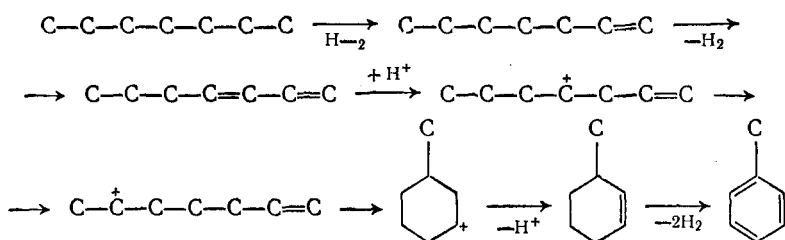


2. Циклизация в соответствующий циклопентан на металлическом активном центре с последующим превращением алкилцикло-

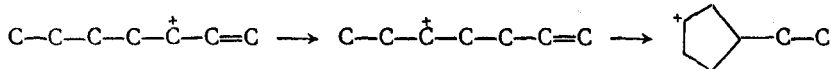
пентана на металлических и кислотных активных центрах:



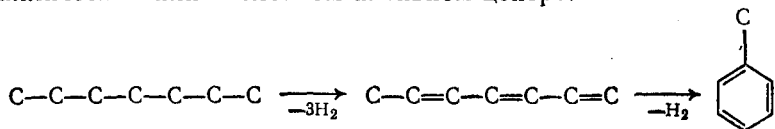
3. Дегидрирование, образование алкенильного карбкатиона, циклизация его и последующее дегидрирование циклоалкена:



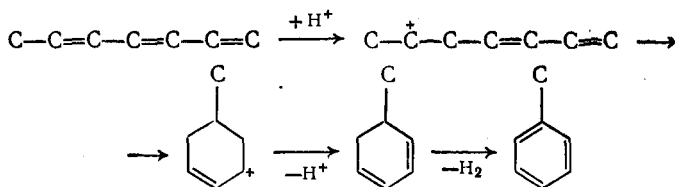
или



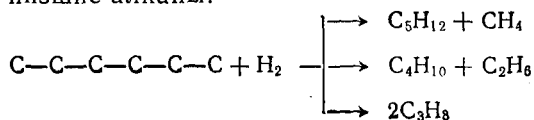
4. Дегидрирование до триена с последующей циклизацией на металлическом или кислотном активном центре:



или



Изменяющиеся экспериментальные данные показывают, что ароматизация может идти по всем этим путям, но на катализаторах, не содержащих кислотных активных центров, с меньшей скоростью. Изомеризация и распад карбкатионов приводят к образованию изоалканов. Гидрогенолиз на металлических активных центрах дает низшие алканы:





При риформинге алканов выход аренов значительно ниже, чем при риформинге циклоалканов, а выход продуктов гидрокрекинга — выше. Выход аренов возрастает при увеличении числа атомов углерода в молекуле алкана, повышении температуры и снижении давления. С увеличением молекулярной массы скорость

**ТАБЛИЦА 10.5. Риформинг гексана и гептана при 0,7 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>**

Показатели	Гексан			Гептан		
	474 °С	500 °С	525 °С	474 °С	500 °С	525 °С
Степень превращения, %	80,2	86,8	90,4	88,4	94,7	99,1
Молярный выход, % (на превращенный алкан)						
аренов	16,6 *	24,1 *	27,4 *	37,8 **	48,5 **	62,0 **
продуктов изомеризации	58,0	36,9	23,4	—	—	—
продуктов гидрокрекинга	25,0	38,0	49,0			

\* Бензол. \*\* Толуол.

**ТАБЛИЦА 10.6. Риформинг гептана при молярном отношении Н<sub>2</sub>: С<sub>7</sub>Н<sub>16</sub> = 4,7—5,1**

Показатели	Температура, °С				
	468	496	496	468	496
Давление, МПа	1,4	1,4	2,45	3,5	3,5
Скорость подачи сырья, г/г катализатора в 1 ч	5,0	5,3	5,0	5,0	5,1
Выход, %					
непревращенного гептана	16,3	4,0	4,0	14,2	4,8
продуктов гидрокрекинга	27,7	49,3	55,0	36,4	61,2
продуктов изомеризации	32,9	5,0	13,3	39,7	15,3
алкенов	1,1	0,8	0,7	0,6	0,6
аренов (в основном толуола)	22,0	40,9	27,2	9,1	18,2

превращения алканов возрастает. Повышение температуры при прочих равных условиях увеличивает выход продуктов гидрокрекинга и снижает выход изомеров исходного алкана (табл. 10.5). Увеличение давления повышает выход продуктов гидрокрекинга и изомеризации (табл. 10.6).

Алканы с числом углеродных атомов в молекуле более 10 дают при риформинге значительные выходы нафталинов.

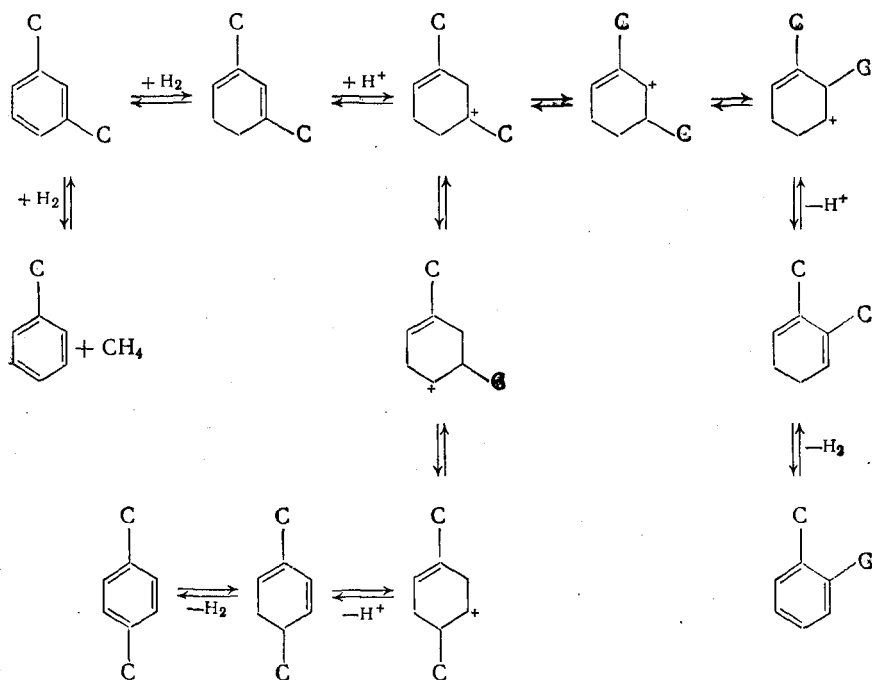
### 10.1.3. Арены

Арены в условиях каталитического риформинга подвергаются изомеризации и деалкилированию. Увеличение давления ускоряет и изомеризацию, и деалкилирование. Данные о влиянии давления

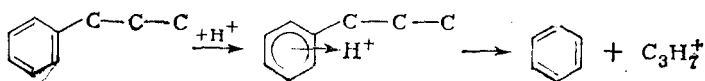
на превращения *m*-ксилола в условиях риформинга (493°C, 4 ч<sup>-1</sup>) — массовое содержание ароматических углеводородов в катализате — приведены ниже (%):

	0,7 МПа	3,5 МПа
<i>m</i> -Ксилол	91,0	59,9
<i>o</i> -Ксилол	1,5	11,2
<i>p</i> -Ксилол	3,0	11,8
Бензол	1,5	1,2
Толуол	3,0	17,0

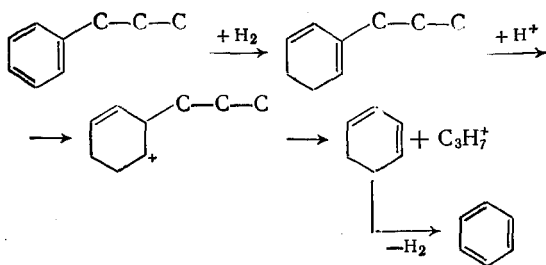
Превращения *m*-ксилола могут быть описаны следующей схемой:



Деалкилирование метилбензолов на кислотных активных центрах затруднено вследствие большой эндотермичности и, по-видимому, происходит на активных центрах гидрирования-дегидрирования. Для алкилбензолов, содержащих в алкильной цепи три атома углерода и более, может происходить деалкилирование и на кислотных активных центрах:



или



## 10.2. КАТАЛИЗАТОРЫ

Для катализаторов риформинга очень важно соотношение между дегидрирующей и кислотной активностями. Дегидрирующая активность с ростом содержания платины в катализаторе возрастает очень быстро до предельной. Из рис. 10.1 видно, что уже при содержании платины на оксиде алюминия 0,08 % и содержании фтора в катализаторе 0,77 % дегидрирующая активность катализатора достигает предельной. Однако платина также защищает прилежащие кислотные центры от закоксовывания, и при низком ее содержании катализатор быстро дезактивируется. В промышленных катализаторах риформинга содержание платины составляет 0,3—0,6 %, большее содержание платины удорожает катализатор, не улучшая его свойств.

В широко применяемых катализаторах риформинга платина нанесена на оксид алюминия, обработанный галогеном (хлором или фтором), и кислотная активность катализатора определяется содержанием в нем этого галогена. При низкой кислотной активности катализатора степень ароматизации циклопентанов мала и катализатор риформинга содержит много нормальных алканов, выход его велик, но октановое число невысокое. При высокой кислотной активности катализатора алканы в условиях риформинга изомеризуются настолько быстро, что уже в начальных стадиях процесса достигается равновесие алканы  $\rightleftharpoons$  изоалканы и далее идет интенсивный гидрокрекинг. Кроме того, высокая кислотная активность приводит к ускорению изомеризации циклогексанов в циклопентаны относительно их дегидрирования, и реакция, идущая

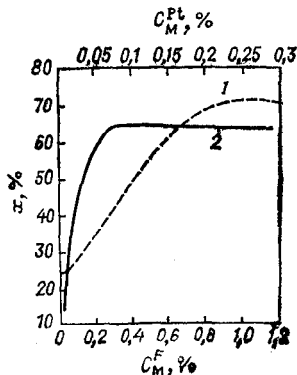


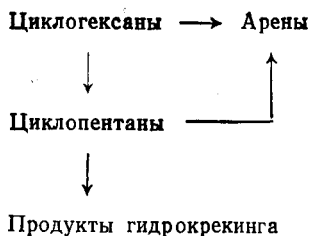
Рис. 10.1. Зависимость степени превращения метилциклопентана в бензол (x) при 1,83 МПа от содержания платины и фтора.

Молярное отношение водород . сырье = 3; объемная скорость подачи сырья  $4 \text{ ч}^{-1}$ , температура на выходе из реактора  $453^\circ\text{C}$ .

1 — содержание платины 0,3 %; 2 — содержание фтора 0,77 %.

$C_M^{Pt}$  — массовое содержание платины;  $C_M^F$  — массовое содержание фтора.

## ПО СХЕМЕ



дает меньшие выходы аренов и бóльшие — продуктов гидрокрекинга, чем при умеренной кислотной активности катализатора. Из рис. 10.1 видно, что при содержании платины на оксиде алюминия 0,3 % превращение метилциклопентана в бензол возрастает при увеличении содержания фтора в катализаторе до  $\approx 1\%$ . Дальнейшее повышение концентрации галогена сильно ускоряет крекинг, и промышленные катализаторы риформинга этого типа содержат обычно от 0,5 до 1 % фтора или хлора.

Снижение активности катализатора происходит в процессе риформинга по следующим причинам. Активные центры дегидрирования (платина) отравляются серусодержащими соединениями сырья. Это явление обратимо, и уровень активности катализатора определяется содержанием серы в сырье. Катализатор работает и при содержании в сырье 0,1 % серы, однако его дегидрирующая активность и в результате выход аренов при этом невелики. Желательно минимальное содержание серы в сырье, на современных промышленных установках оно не превышает, как правило  $1 \cdot 10^{-4}$  —  $2 \cdot 10^{-4}$  %. Соединения мышьяка и свинца вызывают необратимое отравление платины, давая с нею неактивные в реакции дегидрирования сплавы. Мышьяк полностью удаляется при гидроочистке сырья, а свинец может попасть в сырье только при смешении с ним этилированного бензина.

В условиях риформинга и особенно окислительной регенерации катализатора платина постепенно рекристаллизуется, кристаллиты платины укрупняются и число активных центров гидрирования-дегидрирования при неизменном содержании платины снижается. Это уменьшает как дегидрирующую, так и кислотную активность катализатора (в результате усиления закоксовывания кислотных активных центров). Рекристаллизация платины ингибируется введением в состав катализатора рения в соотношении к платине 1 : 1. По-видимому, рений частично образует с платиной сплав, что препятствует ее рекристаллизации, не влияя на активность. Кроме того, платинорениевые катализаторы в значительно меньшей степени закоксовываются, вероятно, в результате большей концентрации центров гидрирования-дегидрирования на поверхности катализатора. В последнее время применяют и другие биметаллические катализаторы на основе платины (содержащие иридий, индий, германий, свинец, олово и др.).

Кислотная активность катализаторов платина на галогенированном оксиде алюминия снижается вследствие постепенной потери галогена (хлор или фтор) при их работе. Дегалогенирование катализатора может компенсироваться постоянным или периодическим вводом с сырьем определенного количества органических хлоридов или фторидов. Дегалогенирование катализатора резко усиливается водой, содержащейся в сырье, в результате гидролиза хлорида алюминия; поэтому сырье не должно содержать более  $0,5 \cdot 10^{-3}$  —  $1,0 \cdot 10^{-3}$  % воды. Кислотные активные центры связываются азотистыми основаниями, и кислотная активность катализатора тем ниже, чем выше содержание азота в сырье (отравление азотом обратимо). Содержание азота в сырье не должно по этой причине превышать  $0,5 \cdot 10^{-4}$  %.

Удельная поверхность оксида алюминия под действием высоких температур в результате постепенного спекания мелких пор снижается со  $160$ — $330$  м<sup>2</sup>/г для свежего катализатора до  $80$ — $100$  м<sup>2</sup>/г.

Объем перерабатываемого сырья на 1 кг катализатора составляет от  $70$  до  $200$  м<sup>3</sup> и более. Современные катализаторы риформинга, содержащие рений, выдерживают многократную ( $300$ — $600$  раз и более) регенерацию. Значительно менее требовательны к содержанию в сырье серы, азота и воды катализаторы, в которых платина введена в цеолит. Катализаторы риформинга регенерируют осушенными дымовыми газами, содержащими  $0,5$ — $1$  % кислорода. Выгорание кокса происходит при равных условиях со скоростью, значительно большей (до двух порядков), чем при регенерации алюмосиликатов, так как платина является активным катализатором окисления. Кокс ( $\approx 2$  %), накапливающийся на катализаторе, выжигается при  $400$ — $500$  °С, горение его начинается при  $\approx 300$  °С. К концу регенерации концентрацию кислорода повышают до  $2$  %. Регенерацию проводят под давлением  $0,7$  МПа и выше, что увеличивает ее скорость, так как скорость горения кокса пропорциональна парциальному давлению кислорода. После выжигания кокса катализаторы типа Pt—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cl(F) обрабатывают в среде воздуха, содержащего немного галогена, для доведения содержания последнего до необходимой.

### 10.3. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ

#### 10.3.1. Сырье

Фракционный состав сырья риформинга определяется целевым продуктом процесса. Если процесс проводится с целью получения индивидуальных аренов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции, содержащие углеводороды C<sub>6</sub> ( $60$ — $81$  °С), C<sub>7</sub> ( $82$ — $111$  °С) и C<sub>8</sub> ( $115$ — $145$  °С). Если цель процесса — получение высокооктанового бензина, то фракционный состав сырья определяется следующими соображениями. Температура кипения аренов на  $10$ — $15$  °С выше, чем соот-

ветствующих алканов и циклоалканов. Поэтому температура конца кипения сырья должна быть соответственно ниже конца кипения товарного бензина; обычно риформингу подвергают фракции с концом кипения 180—190 °С. Содержание в сырье углеводородов  $C_6$  при получении бензина нежелательно, так как они в условиях риформинга, оптимальных для вышкипящих углеводородов сырья, практически не ароматизируются, а в основном разлагаются до газообразных алканов. Поэтому температура начала кипения сырья должна быть  $\approx 82$  °С. Таким образом, при получении бензина сырьем риформинга являются в основном углеводороды  $C_7$ — $C_9$ .

Большое значение имеет химический состав сырья. При значительном содержании в сырье циклоалканов, особенно циклогексанов, их ароматизация, протекающая с большой скоростью, приводит к образованию аренов в количествах, больших, чем термодинамически равновесные для соответствующих алканов. Поэтому алканы в этом случае не ароматизируются и подвергаются только изомеризации и гидрокрекингу.

При риформинге сырья с низким содержанием циклоалканов арены образуются в значительной степени из алканов. Для получения катализата с заданным октановым числом или содержанием аренов требуются тем более жесткие условия, чем меньше содержание в сырье циклогексанов и больше — алканов. Соответственно повышается выход газообразных углеводородов и снижается выход жидкого катализата.

Химический состав сырья при заданных условиях процесса определяет также выход водорода при риформинге. Чем меньше алканов в сырье, тем выход водорода выше, так как снижается его потребление на реакции гидрокрекинга. Для получения катализата с заданным содержанием аренов из фракций данного бензина нужны тем менее жесткие условия риформинга, чем выше интервал кипения фракции, так как с увеличением числа углеродных атомов в углеводородах данного строения растут и термодинамически возможный выход аренов, и скорость ароматизации. Содержащиеся в сырье арены ограничивают термодинамически возможную глубину ароматизации алканов и циклоалканов. Если целью риформинга является получение индивидуальных аренов, то, видимо, целесообразно предварительно удалять их из сырья процесса.

Бензины риформинга различного сырья имеют практически одинаковый химический состав. Они содержат около 1 % алкенов и 2—5 % циклоалканов, в основном *гем*-замещенных циклопентанов. Алкановые углеводороды состоят в основном из пентанов, гексанов и в значительно меньшей степени гептанов с высоким отношением изоалканов к нормальным алканам. Алканов  $C_8$  и с большим числом атомов углерода в молекуле содержится очень немного. Арены представлены в основном углеводородами  $C_7$ — $C_9$ , содержание бензола не превышает 2—7 % (на катализат). С повышением интервала перегонки фракции катализата содержание

ароматических углеводородов быстро возрастает, что видно из следующих данных:

Общее объемное содержание аренов, % (на катализат)	Фракция			
	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
85,4	39,1	88,5	96,3	97,2
73,6	29,2	68,9	93,6	95,7
48,8	10,1	39,6	75,6	78,6

Состав аренов C<sub>8</sub> в катализате риформинга мало зависит от состава сырья и условий процесса: содержание этилбензола, *o*-, *m*- и *p*-ксилола составляет 15—20, 15—20, 40—50 и 15—20 % (термодинамически равновесная смесь при 800 К содержит соответственно 10,8; 22,8; 45,8 и 20,6 %).

### 10.3.2. Температура

С повышением температуры увеличиваются содержание аренов в катализате и его октановое число. Содержание аренов в катализате возрастает вследствие не только углубления ароматизации, но и увеличения разложения неароматизовавшихся углеводородов до газообразных при реакциях гидрокрекинга. По данным работы промышленных и полупромышленных установок платформинга, использующих различное сырье, катализаторы и режимы работы, кажущаяся энергия активации ароматизации составляет 92—160 кДж·моль<sup>-1</sup> (для сырья с высоким содержанием циклоалканов кажущаяся энергия активации ароматизации ниже), а газообразования на 25—65 кДж·моль<sup>-1</sup> выше. Повышение температуры увеличивает выход газообразных продуктов гидрокрекинга в несколько большей степени, чем выход аренов. Верхний температурный предел процесса связан с кислотной активностью катализатора; температура выше 530 °С, по-видимому, не применяются.

При проведении процесса риформинга качество катализата регулируется температурой в реакторах. При работе на данном сырье по мере дезактивации катализатора температура на входе в реактор повышается. Разница в температурах на входе в реакторы в начале и конце работы катализатора составляет обычно 10—20 °С.

Ароматизация идет со значительным поглощением теплоты, поэтому проводить процесс в адиабатическом реакторе невозможно, так как понижение температуры в результате эндотермичности реакции вызовет ее самозамораживание вследствие снижения как термодинамически возможной глубины ароматизации, так и скорости реакции. Поэтому риформинг проводят с промежуточным нагревом: продукты и катализатор размещают в три—четыре ступени.

Суммарный тепловой эффект риформинга складывается из теплоты экзотермичных реакций гидрокрекинга и эндотермичных реакций ароматизации (дегидрирования и дегидроциклизации). С повышением содержания в сырье циклоалканов роль гидрокрекинга при получении катализата заданного качества снижается и

эндотермичность процесса растет. С увеличением глубины риформинга содержание циклоалканов снижается, а алканов, вследствие меньшей скорости их реакций, повышается, поэтому повышается и роль реакций гидрокрекинга; в результате эндотермичность процесса уменьшается. В зависимости от качества сырья и катализатора тепловой эффект может изменяться в очень широких пределах — от  $-210$  до  $-840$  кДж·моль<sup>-1</sup> сырья.

В первом по ходу сырья реакторе проходит в основном протекающая с наибольшей скоростью реакция дегидрирования циклогексанов, роль реакций гидрокрекинга невелика. В последнем реакторе доля реакций ароматизации невелика и в основном протекает гидрокрекинг. Поэтому при одинаковой загрузке катализатора по реакторам перепад температур между входом в реактор и выходом из него наибольший в первом по ходу сырья реакторе и наименьшей — в последнем. По мере протекания реакции ароматизации в непревращенном сырье остаются все более устойчивые к ароматизации углеводороды, и энергия активации ароматизации повышается. Поэтому целесообразно повышать температуру от первого реактора к последнему; в результате снижается роль реакций гидрокрекинга в первом (или в первых двух) реакторе и несколько увеличивается выход катализатора при заданном его качестве.

### 10.3.3. Общее давление и парциальное давление водорода

Для подавления дезактивации катализатора в результате образования на нем кокса нужно проводить риформинг при высоком парциальном давлении водорода. С его повышением снижается термодинамически возможный выход аренов и увеличивается скорость гидрокрекинга, в результате при прочих фиксированных параметрах с увеличением давления снижаются выход жидких продуктов процесса и содержание в них аренов. Одновременно уменьшается выход водорода, так как растет его потребление в реакциях гидрокрекинга. Данные о массовом выходе продуктов риформинга при получении бензина с октановым числом 100 (и. м.) в зависимости от давления в реакторе (объемная скорость подачи сырья и соотношение водород:сырье постоянны) приведены ниже (в %):

	2,45 МПа	1,75 МПа	1,05 МПа
H <sub>2</sub>	2,0	2,3	2,6
CH <sub>4</sub>	1,6	1,3	1,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,9	2,3	1,8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,4	3,5	2,7
изоб-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,3	2,0	1,4
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,3	2,6	2,1
Бензин C <sub>5</sub> и выше	83,5	86,0	88,4

Изменение давления сильнее сказывается на результатах риформинга сырья с высоким содержанием алканов. Так, объемный выход бензина с октановым числом 100 из сырья с содержанием 20 % алканов при увеличении давления от 0,7 до 4,9 МПа сни-



жался с 88 до 82 %, а для сырья, содержащего 72 % алканов — от 69,5 до 51,5 %. С увеличением давления риформинга в составе аренов несколько повышается содержание углеводородов с меньшим числом атомов углерода в молекуле в результате ускорения реакций деалкилирования и гидрокрекинга алкильных цепей. Это видно из результатов риформинга нонана при 510 °С и объемной скорости 1,5 ч<sup>-1</sup> (в % на исходный нонан):

	0,7 МПа	2,1 МПа
C <sub>1</sub> —C <sub>4</sub>	10,5	21,5
Неароматические C <sub>5</sub> и выше	19,0	20,0
Ароматические		
C <sub>6</sub>	1,6	2,0
C <sub>7</sub>	3,1	5,8
C <sub>8</sub>	6,2	10,1
C <sub>9</sub>	54,5	36,4

При давлении 3,5—4,0 МПа коксообразование подавляется в такой степени, что дальнейшее повышение давления практически не влияет на срок службы катализатора. Установки риформинга при таком давлении работают без регенерации катализатора 2 года и более. Применение биметаллических катализаторов, в частности платинорениевых, медленнее закоксовывающихся и хорошо регенерирующихся, позволяет использовать давления 1—2 МПа с периодической регенерацией катализатора во всех реакторах или непрерывной поочередно в одном из реакторов (три реактора рабочие и один резервный, находящийся на регенерации). Соотношение водород : сырье на входе в реакторы, определяющее парциальное давление водорода, в зависимости от свойств катализатора, сырья и требуемого качества катализата поддерживается в пределах 3—10 моль/моль.

Увеличение соотношения водород : сырье при прочих неизменных параметрах снижает выход аренов и повышает газообразование, скорость накопления кокса на катализаторе при этом снижается. Данные о влиянии кратности подачи водорода на результаты риформинга фракции 62—105 °С при 490 °С, 2 МПа и объемной скорости 3,5 ч<sup>-1</sup> приведены ниже:

Отношение водород : сырье, моль/моль	1,1	2,2	4,4
Массовый выход катализата, % (на сырье)	84,0	82,9	79,0
арены	33,5	31,5	28,0
циклогексаны	0,2	0,1	0,1
циклопентаны	1,5	1,8	1,8
изоалканы	34,6	34,9	33,7
нормальные алканы	14,2	14,6	15,4

В последнем по ходу продуктов реакторе коксование катализатора происходит со значительно большей скоростью, чем в первых, вследствие более жесткого режима (более высокой температуры, меньшего парциального давления водорода, меньшей объемной скорости). Чтобы выравнять коксование катализатора по реакторам, в некоторых случаях подают часть циркулирующего водорода в последний по ходу продуктов реактор; в результате на входе в первый реактор соотношение водород : сырье составляет 3—5 : 1 моль/моль, а на входе в последний 9—12 : 1.

### 10.3.4. Объемная скорость подачи сырья

В зависимости от активности катализатора, качества сырья и катализата, а также от давления объемная скорость подачи сырья составляет при риформинге 1—5 ч<sup>-1</sup>. Чтобы более или менее равномерно распределить затраты теплоты на реакцию по реакторам и ужесточить режим по мере углубления риформинга, катализатор размещают в возрастающих от первого к последнему реактору количествах, например в соотношениях 1:2:4, 1:2:6 и т. д. Уменьшением объемной скорости от первого реактора к последнему также компенсируется снижение активности катализатора в результате отложения на нем кокса, нарастающего в том же направлении.

Для сырья различных видов и катализата разного качества распределение катализатора должно быть, вообще говоря, различным. Чем больше в сырье циклогексанов, тем большая объемная скорость должна быть в первом реакторе при заданном качестве катализата и тем меньшая, следовательно, часть катализатора должна в нем размещаться.

Так как обычно химический состав сырья и требования к качеству катализата в процессе эксплуатации установки изменяются, целесообразно наряду с увеличением количества катализатора от первого к последнему реактору поддерживать на входе в каждый реактор оптимальную для него температуру.

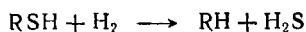
## 11. ГИДРООЧИСТКА

Гидроочистка — процесс удаления из нефтепродуктов гетероатомов в результате гидрирования серу-, азот- и кислородсодержащих соединений. Одновременно гидрируются диены, алкены и отчасти полициклические арены и удаляются металлы, содержащиеся в виде металлоорганических соединений. Гидроочистку проводят над гидрирующими серастойкими катализаторами.

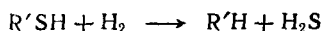
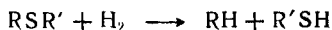
### 11.1. ХИМИЗМ, ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

Серусодержащие соединения, имеющиеся в нефтепродукте, подвергаются в процессе гидроочистки следующим реакциям:

1) меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода

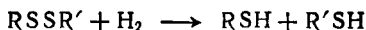


2) сульфиды гидрируются через стадию образования меркаптанов

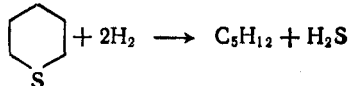
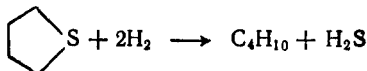


3) дисульфиды гидрируются до сероводорода и соответствующих углеводородов также через стадию образования меркап-

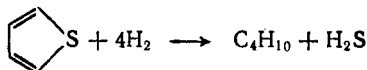
танов



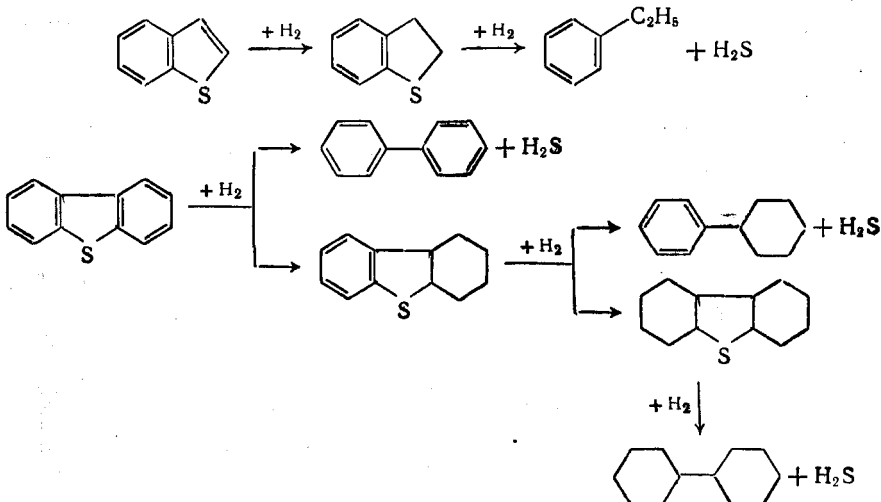
4) тетрагидротиофены гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов



5) тиофены дают такие же продукты, как и тетрагидротиофены



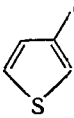


6) бензо- и дибензотиофены гидрируются по схеме:



В табл. 11.1 приведены данные о термодинамике некоторых реакций гидрирования сераорганических соединений. Из этих данных видно, что при температурах, представляющих практический интерес, равновесие реакций гидрирования серосодержащих соединений смещено в сторону углеводородов и сероводорода; для меркаптанов, сульфидов и дисульфидов с повышением температуры убыль энергии Гиббса при гидрировании увеличивается. Для тетрагидротиофенов с повышением температуры убыль энергии Гиббса при реакции снижается, т. е. константы равновесия реакций уменьшаются, но при 800 К они больше 10<sup>4</sup> и равновесие реакций практически нацело смещено вправо. Особенно сильно снижается с увеличением температуры константа равновесия реакции гидрирования метилтиофена. Для других тиофенов термоди-

ТАБЛИЦА 11.1. Тепловой эффект и изменение энергии Гиббса при гидрировании сераорганических соединений (в кДж·моль<sup>-1</sup>)

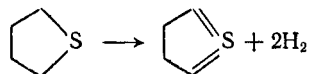
Реакция	Тепловой эффект		ΔG°	
	300 К	800 К	300 К	800 К
$C_4H_9SH + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	+58	+67	-61	-63
$C_6H_{13}SH + H_2 \rightarrow C_6H_{14} + H_2S$	+59	+67	-62	-62
$C_{12}H_{25}SH + H_2 \rightarrow C_{12}H_{26} + H_2S$	+59	+67	-61	-61
$(C_4H_9)_2S + H_2 \rightarrow C_4H_9SH + C_4H_{10}$	+46	+55	-55	-64
$C_4H_9S-C_{11}H_{23} + H_2 \rightarrow C_4H_9SH + C_{11}H_{24}$	+46	+55	-53	-60
$C_4H_9S-C_{11}H_{23} + H_2 \rightarrow C_{11}H_{23}SH + C_4H_{10}$	+49	+55	-54	-60
$(C_3H_7)_2S_2 + H_2 \rightarrow 2C_3H_7SH$	+18	+28	-31	-49
$(C_6H_{13})_2S_2 + H_2 \rightarrow 2C_6H_{13}SH$	+17	+24	-32	-51
 + 2H <sub>2</sub> → C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> S	+113	+122	-97	-63
 + 2H <sub>2</sub> → C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + H <sub>2</sub> S	+104	+118	-98	-74
 + 4H <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	+261	+278	-170	-9

намические данные отсутствуют. Оценочные расчеты показывают, что для них константы равновесия гидрирования с увеличением температуры также сильно снижаются. Для всех сераорганических соединений, кроме тиофенов, термодинамические ограничения гидрирования в интервале 300—800 К отсутствуют. При низком парциальном давлении водорода наряду с гидрогенолизом могут протекать реакции типа  $2RSH \rightarrow H_2S + RSR$ ; для их подавления необходимо высокое парциальное давление водорода. Для тиофенов большая глубина гидрирования может быть достигнута при не слишком высоких температурах, при повышении температуры глубина гидрирования термодинамически ограничивается. Ниже приведены данные о равновесной степени гидрогенолиза тиофена до сероводорода и бутана при различных температурах и давлениях (в %):

Температура, К	0,1 МПа	1,0 МПа	4,0 МПа	10,0 МПа
500	99,2	99,9	100,0	100,0
600	98,1	99,5	99,8	99,8
700	90,7	97,6	99,0	99,4
800	68,4	92,3	96,6	98,0
900	28,7	79,5	91,8	95,1

Гидрогенолиз тиофена со степенью превращения 99 % и выше в случае давлений до 10 МПа включительно возможен при темпе-

ратурах не более 700 К. Можно предполагать, что для высокомолекулярных полициклических аренов, содержащих серу в тиофеновых кольцах, конденсированных с ареновыми, термодинамика гидронолиза еще менее благоприятна, чем для тиофена, и возможная глубина реакции при одинаковых давлениях и температурах ниже. Тетрагидротиофены при высоких температурах и невысоких давлениях могут дегидрироваться до тиофенов:

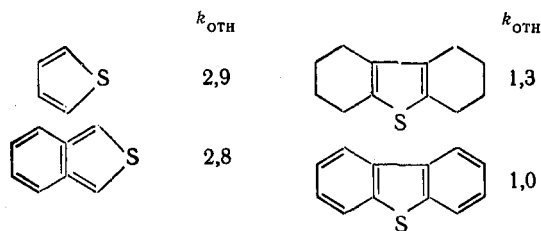


При 800 К эта реакция идет с убылью энергии Гиббса на 44 кДж·моль<sup>-1</sup>. Таким образом, глубокая очистка нефтепродуктов от серы, содержащейся в виде тетрагидротиофенов и тиофенов, возможна при высоких парциальных давлениях водорода (3 МПа и выше) и температурах ниже 700 К.

Кинетика гидрирования сераорганических соединений сильно зависит от их строения. Скорость гидрирования в общем возрастает в ряду:

тиофены < тетрагидротиофены ≈ сульфиды < дисульфиды < меркаптаны

С увеличением числа ареновых и циклоалкановых колец в молекуле сераорганического соединения его устойчивость относительно гидронолиза растет. Так, относительная константа скорости ( $k_{\text{отн}}$ ) гидронолиза в заданных условиях составляла:



Данных о гидрировании азот- и кислородорганических соединений очень мало. Ниже приведены степени превращения при гидрировании некоторых азот-, кислород- и сераорганических аналогов над  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  (в %)

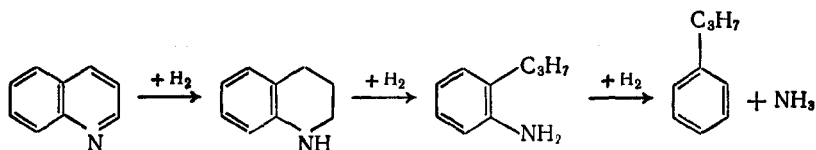
	200 °С	350 °С	400 °С
Тетрагидротиофен	41	100	100
Тетрагидрофуран	0	25	55
Тиофен	0	15	39
Фуран	0	0	10
Пиррол	0	0	0

При одинаковом строении устойчивость относительно гидрирования возрастает в ряду:

сераорганические соединения < кислородорганические соединения < азоторганические соединения

В связи с высокой устойчивостью азоторганических соединений нефти азот удаляется при гидросочистке с большим трудом. Реак-

ции гидрирования азоторганических соединений, по-видимому, аналогичны реакциям гидрирования серусодержащих соединений. Например, хинолин гидрируется в основном по следующей схеме:



Соединения, содержащие азот в циклических структурах, гидрируются значительно труднее, чем содержащие азот в аминогруппах. При этом хинолиновая структура устойчивее изохинолиновой. Большая скорость гидрирования бензиламина относительно анилина соответствует тому, что связь  $C_6H_5-NH_2$  значительно прочнее связи  $C_6H_5CH_2-NH_2$ . Результаты гидрирования азоторганических соединений (удаление азота) в растворах углеводородов (гексан, гексан + бензол), содержащих 5,0—5,5 % азота, на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при 8 МПа, объемной скорости  $1 \text{ ч}^{-1}$ , циркуляции водородсодержащего газа 3000 мл/л сырья и различной температуре приведены ниже (в %):

	350 °С	400 °С	450 °С
Хинолин	9,5	35,8	96,4
Изохинолин	63,8	87,6	96,2
Анилин	27,8	94,4	99,6
Бензиламин	94,3	99,6	99,7
Пропиламин	92,7	98,9	99,4
о-Толуидин	28,7	86,9	98,8

Данные для 450 °С, по-видимому, по крайней мере отчасти, обусловлены не кинетикой, а термодинамикой реакции, т. е. степень удаления азота при этой температуре определяется термодинамическим равновесием.

В процессе гидроочистки в значительной мере разрушаются металлорганические соединения и выделяющиеся металлы отлагаются на катализаторе. Данные о степени удаления металлов при гидроочистке вакуумного газойля приведены ниже (в %):

Железо	90	Ванадий	95
Медь	80	Магний	85
Никель	85	Натрий	45
Хром	75		

Индивидуальные серусодержащие соединения реагируют в условиях гидроочистки по реакции первого порядка. Гидрирование различных серусодержащих соединений в нефтепродуктах в первом приближении происходит с таким же соотношением скоростей, как и индивидуальных соединений. В результате при гидроочистке узких нефтяных фракций удаление серы также может быть описано уравнением первого порядка по сере, а при гидроочистке широких фракций вследствие наличия в них серусодержащих соединений, сильно различающихся по реакционной способности, уравнение первого порядка неприменимо. В этом слу-

чае по мере удаления наиболее реакционноспособных серусодержащих соединений константа скорости реакции первого порядка непрерывно уменьшается. Для ряда случаев установлено, что экспериментальные результаты хорошо описываются кинетическим уравнением второго порядка по содержанию серы. Вторым порядком является кажущимся и обусловлен тем, что скорость реакции с глубиной ее протекания снижается значительно быстрее, чем для реакций первого порядка. Уравнения второго порядка нельзя применять для любого сырья. В зависимости от состава серусодержащих соединений уравнение скорости обессеривания в виде

$$w = kS^n$$

может иметь порядок  $n$  и менее, и более 2. Порядок реакции по водороду может быть различным в зависимости от условий гидроочистки и свойств сырья. Когда сырье находится в газовой (паровой) фазе, удаление серы увеличивается с ростом парциального давления водорода до 3—3,5 МПа. Далее реакция имеет нулевой порядок по водороду, так как поверхность катализатора насыщена водородом. При нахождении сырья (или части его) в жидкой фазе лимитирующей стадией реакции обычно является транспорт водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора. Реакция в этом случае идет по первому порядку по парциальному давлению водорода до очень высоких его значений. Скорость диффузии водорода к поверхности катализатора зависит при этом от толщины пленки жидкости и растворимости в ней водорода. В зависимости от этих параметров нулевой порядок реакции обессеривания по водороду может быть достигнут в случае очень высоких парциальных давлений водорода (10 МПа и более). Кажущаяся энергия активации гидрирования серусодержащих соединений на алюмокобальтмолибденовых катализаторах в интервале 349—425 °С составляет 46—88 кДж·моль<sup>-1</sup>. По-видимому, во всех случаях в этом температурном интервале реакция протекает во внутридиффузионной области.

## 11.2. КАТАЛИЗАТОРЫ

Наиболее распространенный катализатор гидроочистки — алюмокобальтмолибденовый, содержащий 2—4 % СоО и 9—15 % МоО<sub>3</sub> на оксиде алюминия. Катализатор, содержащий и кобальт, и молибден, значительно активнее, чем содержащий только кобальт или только молибден (табл. 11.2).

Активность катализатора при изменении соотношения Со:Мо изменяется. Имеются сообщения, что максимально активен катализатор с атомным соотношением Со:Мо ≈ 0,2:1. Общее массовое содержание Со + Мо на оксиде алюминия составляет 8—13 %, более высокое содержание металлов не увеличивает активности катализатора.

В результате реакций с сероводородом и водородом оксиды переходят из оксидной формы в сульфидную и частично восстанавли-

ливаются до металлов. При этом гидрирующая активность катализатора существенно повышается. Если перерабатывается сырье с низким содержанием серы, то катализатор перед использованием целесообразно осернить, обрабатывая водородом, содержащим 5—10 %  $H_2S$ , при 150—315 °С.

В процессе работы катализатор закоксовывается до содержания кокса 10—30 %. Основное количество кокса отлагается в первые же часы работы катализатора, далее его содержание практически не меняется. «Равновесное» содержание кокса тем меньше, чем выше парциальное давление водорода, и зависит от равномерности распределения металлов на поверхности носителя. Хотя

**ТАБЛИЦА 11.2. Активность катализаторов гидроочистки**

Условия: 2 МПа, 380 °С, объемная скорость подачи сырья 2,0 ч<sup>-1</sup>, подаче водорода 600 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

Массовое содержание в катализаторе, %		Степень обессеривания, %
СоО	МоО <sub>3</sub>	
19,0	0	31
4,9	15,0	92
0	20,2	41

удельная поверхность катализатора в результате его закоксовывания снижается в 2—3 раза, активность катализатора, по-видимому, не уменьшается. Объясняется это тем, что кокс отлагается на кислотных центрах катализатора, не принимающих участия в реакциях гидрирования. При низких парциальных давлениях водорода закоксовываются и активные центры гидрирования-дегид-

рирования, активность катализатора в этом случае быстро снижается.

Алюмокобальтмолибденовые катализаторы весьма стойки к отравлению различными ядами. Значительное отложение металлов — железа, меди, никеля, хрома, ванадия, мышьяка, свинца — мало сказывается на активности катализатора, но затрудняет его регенерацию, поэтому часто катализаторы гидроочистки непосредственно на установке не регенерируют. Расход катализатора при переработке дистиллятного сырья составляет примерно 1 кг на 100 м<sup>3</sup> сырья. При гидроочистке легких продуктов активность катализатора снижается, если используемый водород содержит более 0,05—0,1 % оксида углерода(II) (что может быть при получении водорода конверсией углеводородов с водяным паром).

Азоторганические соединения лучше гидрируются на катализаторах, в которых часть кобальта замещена никелем. Алюмокобальтнिकельмолибденовые катализаторы содержат 10—15 % металлов при атомном соотношении кобальт : никель : молибден от 1 : 1 : 2 до 1 : 2 : 6. Применяют также алюмоникельмолибденовые катализаторы, несколько более активные, чем алюмокобальтмолибденовые, содержащие 3—6 % оксида никеля(II) и 15—18 % оксида молибдена(VI) на оксиде алюминия, и никельвольфрамовые (5—8 % оксида никеля(II) и 19—20 % оксида вольфрама на оксиде алюминия). Удельная поверхность катализаторов гидроочистки составляет 160—330 м<sup>2</sup>/г, средний радиус пор 3—4 нм,



## 11.3. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ

### 11.3.1. Температура

С повышением температуры скорость реакций гидрирования увеличивается. Однако при применяемых обычно давлениях возрастание температуры выше 400—420°C ограничивает возможную степень очистки термодинамическим равновесием гидрирования тиофенов и, вероятно, азотоорганических соединений типа хинолина, бензохинолина и других. Повышение температуры увеличивает скорость гидрокрекинга на алюмокобальтмолибденовом катализаторе, проходящего со значительно более высокой кажущейся энергией активации — 190—250 кДж·моль<sup>-1</sup>, чем гидроочистка. Увеличивается также термодинамически возможный и реально достигаемый выход непредельных углеводородов и продуктов дегидрирования полициклических циклоалканов. В зависимости от качества исходного сырья и требуемого качества очищенного продукта применяют температуры 250—420°C. Минимальные температуры применяют тогда, когда недопустимы реакции гидрокрекинга и дегидрирования.

Для наиболее распространенного вида сырья — лигроинов прямой перегонки нефти, подвергаемых каталитическому риформингу, основной задачей является глубокая очистка от серы и азота, небольшое дегидрирование алканов и циклоалканов и гидрокрекинг значения не имеют. Чтобы обеспечить максимальную скорость очистки, можно применять максимальные температуры 400—420°C. При очистке авиационных керосинов недопустимо образование алкенов и аренов, а иногда необходимо и неглубокое гидрирование последних (нафталинов). При применяемых обычно парциальных давлениях водорода термодинамически возможный выход нафталина при дегидрировании декалина и тетралина резко возрастает при температурах выше 370°C, и очистку обычно проводят при 350—360°C. Фракции, используемые в качестве дизельного топлива, можно очищать при температурах до 400—420°C, в случае дальнейшего повышения температуры в результате дегидрирования би- и полициклических циклоалканов снижается цетановое число, растет выход продуктов гидрокрекинга — газа и бензина и резко возрастает расход водорода в результате реакций гидрокрекинга. Нижний предел температуры очистки определяется в этом случае возможностью конденсации тяжелых фракций сырья; появление жидкой фазы резко замедляет гидрирование из-за ограничения скорости транспорта водорода к поверхности катализатора скоростью диффузии через пленку жидкости.

При гидроочистке масел желательны удаление серы и азота, содержащихся в нестабильных соединениях, полное гидрирование непредельных углеводородов, снижение кислотности и частичное насыщение конденсированных аренов. В этом случае целесообразно применять невысокие температуры, при которых термодинамически невозможно дегидрирование и кинетически — гидрокрекинг.

Обычный интервал температур при гидроочистке масел, заменяющей контактную доочистку, составляет 280—300°C.

Вакуумный газойль и циркулирующий газойль каталитического крекинга подвергают гидроочистке, чтобы снизить содержание серы и азота и гидрировать полициклические арены до моноциклических. Это обеспечивает увеличение выхода бензина и снижение выхода кокса при крекинге и получение продуктов каталитического крекинга, удовлетворяющих требованиям по содержанию серы. Высокая температура ограничивает термодинамически возможную глубину гидрирования аренов, поэтому проводить процесс при температурах выше 370—390°C нецелесообразно. Нефтяные остатки подвергаются гидроочистке для получения малосернистых котельных топлив. Остатки подвергаются гидроочистке с большим трудом, для получения приемлемой степени очистки применяют высокие температуры (420—450°C). Наряду с гидроочисткой в значительной степени проходит гидрокрекинг.

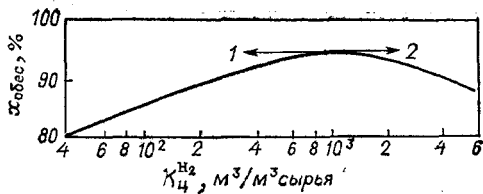
Хотя реакции, протекающие при гидроочистке, экзотермичны, отводить теплоту обычно не нужно, так как повышение температуры продуктов на выходе из реактора обычно не превышает 10°C.

### 11.3.2. Общее давление и парциальное давление водорода

В случае гидроочистки бензиновых фракций, находящихся при температурах процесса в газовой фазе, термодинамические ограничения гидрирования серу-, азотсодержащих соединений и алкенов определяют глубину гидроочистки при парциальных давлениях водорода ниже 2,5—3 МПа. При более высоких парциальных давлениях водорода термодинамические ограничения отсутствуют. Дальнейшее повышение общего давления при заданном соотношении водород:сырье мало влияет на степень очистки, так как поверхность катализатора насыщена водородом; повышение давления в этом случае увеличивает время реакции. При постоянном общем давлении и повышении парциального давления водорода в результате увеличения отношения водород:сырье степень очистки понижается вследствие уменьшения парциального давления сырья. При общем давлении 4—5 МПа и парциальном давлении водорода 3,5—4 МПа достигается очень глубокая очистка бензинов прямой перегонки нефти.

В случае гидроочистки фракций 200—350°C повышение общего давления при заданном соотношении водород:сырье ухудшает результаты процесса при выделении жидкой фазы; в области давлений ниже давления начала конденсации сырья повышение давления увеличивает глубину очистки. При заданном общем давлении и повышении соотношения водород:сырье результаты очистки улучшаются до полного испарения сырья. В случае наличия жидкой фазы транспортирование водорода к поверхности катализатора обычно является лимитирующей стадией процесса и повышение парциального давления водорода увеличивает скорость диффузии в результате как пропорциональности ее парциальному

**Рис. 11.1.** Влияние коэффициента циркуляции водорода ( $K_{\text{ц}}^{\text{H}_2}$ ) на полноту обессеривания ( $X_{\text{обес}}$ ) газойля 250—350 °С прямой перегонки на алюмокобальтмолибденовом катализаторе.  
 Температура 377 °С; давление 5,25 МПа; объемная скорость подачи сырья 2,4 ч<sup>-1</sup>.  
 1 — жидкофазный процесс; 2 — газофазный процесс.



давлению водорода, так и уменьшения доли сырья, находящегося в жидкой фазе, т. е. уменьшения толщины пленки жидкости на поверхности катализатора. После полного испарения сырья глубина гидроочистки с увеличением парциального давления водорода при неизменном общем давлении уменьшается вследствие снижения парциального давления сырья (рис. 11.1). При общем давлении 4—5 МПа и парциальном давлении водорода 3—4 МПа достигается хорошая очистка легких газойлей.

Сырье, перегоняющееся выше 350 °С, находится при гидроочистке в основном в жидкой фазе, и повышение парциального давления водорода до очень высоких значений увеличивает скорость очистки, ускоряя транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора. Из-за удорожания оборудования увеличение давления ограничивается; обычно оно не превышает 7—8 МПа, однако применяются и более высокие давления.

В случае снижения парциального давления водорода до 1,3—1,5 МПа при 400—420 °С очистка бензиновых фракций проходит в режиме автогидроочистки, т. е. водород, необходимый для гидрирования серосодержащих соединений, образуется при дегидрировании циклоалканов и алканов, и вводить водород извне не нужно. Глубина обессеривания при этом, конечно, ниже, чем при высоких парциальных давлениях водорода, срок работы катализатора уменьшается в результате закоксовывания активных центров гидрирования-дегидрирования до 600—1000 ч. С утяжелением сырья парциальное давление водорода без ввода водорода извне сильно снижается в результате увеличения содержания в вышекипящих фракциях аренов, поэтому для фракций тяжелее бензина автогидроочистка неприменима вследствие как низкой глубины обессеривания, так и быстрой дезактивации катализатора. Автогидроочистка вообще оправдана в немногих случаях: в отсутствие источника получения водорода извне и при низких требованиях к качеству очищенного продукта.

### 11.3.3. Сырье

С утяжелением сырья степень его очистки в заданных условиях процесса снижается. Происходит это по следующим причинам. С повышением средней молекулярной массы фракции доля серы, содержащейся в устойчивых относительно гидрирования тиофеновой, бензо-, дибензотиофеновой и подобных структурах,

как правило, увеличивается. По мере утяжеления сырья (для продуктов, перегоняющихся выше  $350^{\circ}\text{C}$ ) все большая его часть находится в условиях гидроочистки в жидкой фазе, что затрудняет транспортирование водорода к поверхности катализатора. При жидкофазной гидроочистке с утяжелением сырья скорость диффузии водорода через пленку жидкости на катализаторе снижается, так как повышается вязкость и снижается растворимость водорода при данных условиях. Возрастание концентрации в сырье полициклических аренов, смол и асфальтенов, прочно адсорбирующихся на катализаторе и обладающих высокой устойчивостью относительно гидрирования, также снижает глубину очистки. Так, удаление из вакуумного гудрона 20 % асфальтенов увеличивает кажущуюся константу скорости обессеривания более чем в 4 раза.

Гидроочистка остатков переработки нефти, в которых концентрируются смолы, асфальтены и металлорганические соединения, осуществляется с большим трудом. В этом случае затрудняется хороший контакт между сырьем, водородом и катализатором. Возможна местная недостача водорода вследствие неравномерного распределения сырья на катализаторе, что приводит к закоксовыванию активных центров гидрирования-дегидрирования. Для решения этой проблемы в ряде случаев применяют гидроочистку в плавающем слое катализатора: смесь сырья и водорода проходит через слой катализатора снизу вверх с такой скоростью, что катализатор находится в состоянии «кипящего слоя».

При одинаковом фракционном составе очистка от серы продуктов вторичного происхождения (коксования, каталитического крекинга) происходит значительно труднее. Связано это с тем, что подвергшиеся крекингу продукты содержат гетероатомы в структуре наиболее стабильных, трудно гидрирующихся соединений. Кроме того, продукты вторичного происхождения содержат много аренов и непредельных углеводородов, обладающих высокой адсорбируемостью на катализаторе и тормозящих в результате гидрирование гетероатомных соединений.

Объемная скорость подачи сырья в зависимости от качества сырья, требующейся глубины очистки и условий процесса может изменяться в очень широких пределах — от 0,5 до  $10 \text{ ч}^{-1}$ . Для тяжелого сырья и сырья вторичного происхождения объемная скорость наименьшая. При снижении объемной скорости увеличивается степень деметаллизации очищенного продукта.

## 12. ГИДРОКРЕКИНГ

Гидрокрекинг — процесс переработки различных нефтяных дистиллятов (реже — остатков) под давлением водорода при умеренных температурах на бифункциональных катализаторах, обладающих кислотными и гидрирующими свойствами. Последнее позволяет получать без образования кокса продукты, во многом сходные с продуктами каталитического крекинга, но значительно

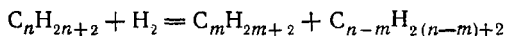
менее ароматизованные, очищенные от гетероатомов и не содержащие непредельных углеводородов. Большая гибкость процесса и возможность получения из данного сырья различных продуктов высокого качества при наличии больших ресурсов водорода, получаемого при каталитическом риформинге, привели к быстрому нарастанию мощностей установок гидрокрекинга.

## 12.1. ХИМИЗМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

Результаты гидрокрекинга в очень сильной степени определяются свойствами катализатора: его гидрирующей и кислотной активностью и их соотношением. Применяют катализаторы различного состава и свойств. Соответственно различны температуры процесса и его результаты. В общем катализаторы гидрокрекинга можно разделить на имеющие высокую гидрирующую и относительно низкую кислотную активность и имеющие относительно невысокую гидрирующую и высокую кислотную активность.

### 12.1.1. Алканы

Алканы в условиях гидрокрекинга подвергаются реакции:



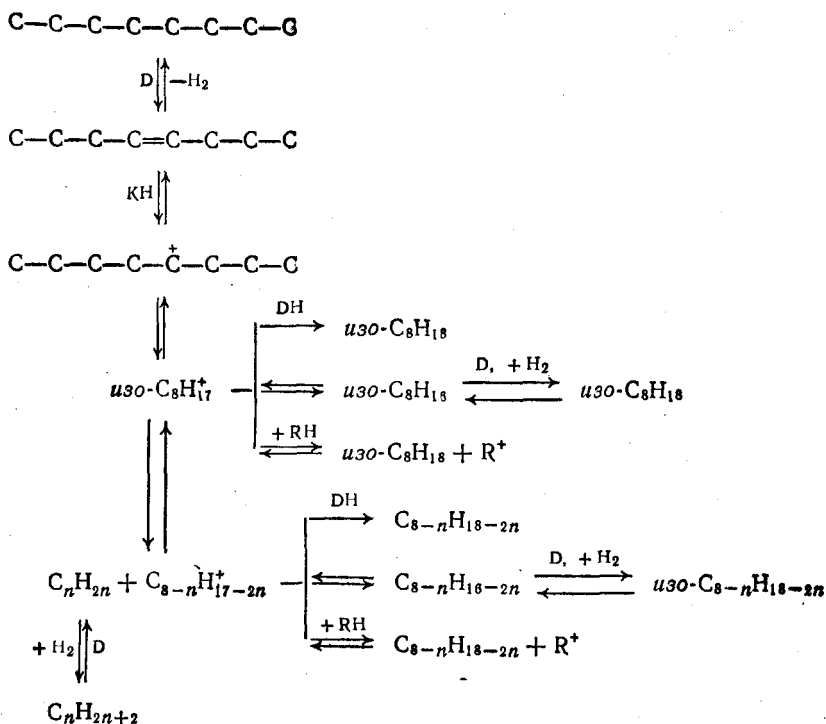
Ниже приведены данные об изменении энергии Гиббса при гидрокрекинге алканов (в кДж·моль<sup>-1</sup>):

	300 К	1000 К
$C_8H_{18} + H_2 \rightarrow 2 \text{изо-}C_4H_{10}$	-58,4	-43,7
$C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow 2 \text{изо-}C_5H_{12}$	-63,0	-61,7
$C_{16}H_{34} + H_2 \rightarrow 2 C_8H_{18}$	-50,8	-58,2
$C_{20}H_{42} + H_2 \rightarrow 2 C_{10}H_{22}$	-50,8	-58,2

В интервале температур, представляющих практический интерес, гидрокрекинг алканов не ограничен термодинамическим равновесием.

Гидрокрекинг алканов на катализаторах с высокой кислотной активностью протекает по карбокатионному механизму. Этот механизм можно описать схемой, помещенной на стр. 246 (D — активные центры гидрирования-дегидрирования; КН — кислотные активные центры).

Соотношение выходов продуктов гидрокрекинга определяется соотношением скоростей изомеризации карбокатионов, их распада и стабилизации. Так как распад карбокатионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее трех атомов углерода, сильно эндотермичен, а температуры, при которых проводится гидрокрекинг, невысоки, метан и этан почти не образуются. На катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностями насыщение карбокатионов, содержащих много атомов углерода и быстро распадающихся, происходит в небольшой степени, поэтому высок выход изобутана и незначителен выход изомеров исходного нормального алкана. Степень равновесной изомеризации карбка-



тионов возрастает с увеличением числа атомов углерода; образующиеся при их распаде и последующей стабилизации алканы изомеризованы поэтому в степени, превышающей термодинамически равновесную. На катализаторах с высокой гидрирующей и умеренной кислотной активностями происходит интенсивное насыщение карбокатионов, в результате образуются алканы с большим числом атомов углерода в молекуле, а отношение изоалканы : нормальные алканы в продуктах крекинга невелико.

Влияние соотношения кислотной и гидрирующей активностей катализатора на результаты гидрокрекинга видно из данных табл. 12.1. При рассмотрении этих данных необходимо учитывать, что нанесенный на алюмосиликат никель (обладающий значительно большей гидрирующей активностью, чем сульфид никеля) частично подавляет его кислотную активность в результате замещения активных протонов. Сульфид никеля наряду с гидрирующей обладает и некоторой кислотной активностью. Таким образом, катализатор никель на алюмосиликате обладает высокой гидрирующей и невысокой кислотной активностями, а сульфид никеля на алюмосиликате — катализатор с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностью. Для сравнения в табл. 12.1 приведены также данные о крекинге в тех же условиях на алюмосиликате.

Из данных табл. 12.1 видно, что общая степень превращения на катализаторе сульфид никеля на алюмосиликате, обладающем

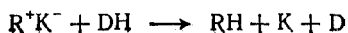
умеренной гидрирующей и высокой кислотной активностью, значительно больше, чем на алюмосиликате, не обладающем гидрирующей-дегидрирующей активностью, и на катализаторе никель на алюмосиликате, имеющем высокую гидрирующую и низкую

**ТАБЛИЦА 12.1. Результаты гидрокрекинга декана**

Условия: 288 °С; 8,2 МПа; молярное соотношение  $H_2 : C_{10}H_{22} = 10$ ; объемная скорость подачи сырья  $8 \text{ ч}^{-1}$ .

Показатели	Катализатор		
	алюмосиликат	никель на алюмосиликате (6,6%)	сульфид никеля на алюмосиликате (6,6%)
Степень превращения, %	2,5	7,8	52,8
Со состав продуктов, моль (на 100 моль исходного декана)			
$CH_4$	0,01	0,28	0,92
$C_2H_6$	—	0,05	0,05
$C_3H_8$	0,3	0,33	7,9
<i>изо</i> - $C_4H_{10}$	1,2	0,07	31,1
$C_4H_{10}$	0,2	0,90	6,8
<i>изо</i> - $C_5H_{12}$	1,3	0,07	21,5
$C_5H_{12}$	0,1	1,20	2,6
<i>изо</i> - $C_6H_{14}$	0,9	0,12	18,7
$C_6H_{14}$	0,06	1,0	2,0
<i>изо</i> - $C_7H_{16}$	0,3	0,07	4,6
$C_7H_{16}$	0,01	0,87	0,2
$C_8H_{18}$	0,03	0,47	1,1
$C_9H_{20}$	0,01	0,52	1,0
<i>изо</i> - $C_{10}H_{22}$	0,3	4,5	5,5
$C_{10}H_{22}$	97,5	92,1	47,2
алкены	0,05	0	0
Отношение			
<i>изо</i> - $C_4H_{10} : C_4H_{10}$	2	0,08	4,57
<i>изо</i> - $C_5H_{12} : C_5H_{12}$	13	0,06	8,30
<i>изо</i> - $C_6H_{14} : C_6H_{14}$	15	0,12	9,35
<i>изо</i> - $C_7H_{16} : C_7H_{16}$	30	0,09	23
$C_3 + C_4 + C_5 + C_6$			
$\sum$ продуктов реакции	0,845	0,355	0,880

кислотную активность. Это объясняется образованием на гидрирующих-дегидрирующих активных центрах алкенов (в малой концентрации), легко инициирующих образование карбокатионов; гидрирующие-дегидрирующие активные центры предотвращают также закоксовывание соседних кислотных центров. Малая скорость крекинга на катализаторе с высокой гидрирующей активностью помимо низкой кислотной активности его, вероятно, объясняется насыщением карбокатионов при реакциях типа:



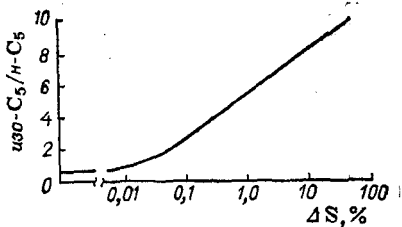


Рис. 12.1. Зависимость соотношения изопентана и пентана в продукте гидрокрекинга декана на катализаторе никель на алюмосиликате от добавления серы  $\Delta S$  (в % от стехиометрически требуемого для образования  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ ).

Образование в больших количествах (на превращенный алкан) изоалканов с тем же числом углеродных атомов и малая разветвленность продуктов крекинга показывают, что реакция такого типа должна протекать с высокой скоростью. На катализаторе с умеренной гидрирующей активностью насыщение карбокатионов по такому механизму, видимо, не происходит вообще или происходит только для устойчивых *долгоживущих* ионов типа *втор- $C_3^+$* , *трет- $C_4^+$* . В результате состав продуктов гидрокрекинга (за исключением понятного отсутствия алкенов) очень близок к составу продуктов каталитического крекинга в этих же условиях на алюмосиликатном катализаторе.

Влияние увеличения кислотной и снижения гидрирующей активности катализатора видно из данных по влиянию добавления серы к декану при гидрокрекинге его в случае катализатора никель на алюмосиликате на отношение  $\text{изо-}C_5H_{12} : C_5H_{12}$  в продуктах гидрокрекинга (рис. 12.1). По мере превращения никеля в сульфид соотношение  $\text{изо-}C_5H_{12} : C_5H_{12}$  растет до полного перевода никеля в сульфид.

На катализаторе, не обладающем кислотными свойствами, гидрогенолиз различных связей  $C-C$  в молекуле алкана идет с различным для разных катализаторов соотношением скоростей. Данные об относительных скоростях гидрогенолиза различных связей алканов приведены ниже:

	$C_1-C_2$	$C_2-C_3$	$C_3-C_4$
Пентан ( $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )	1	4	—
Гексан ( $\text{Pt}-\text{SiO}_2$ )	1,2	1	2,9
( $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )	1,7	1	1,1
Гептан ( $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )	1	1,2	1,7
( $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )	26	6	1
( $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ )	1	1,9	9,6

На платине в случае не кислотных носителей скорости гидрогенолиза различных связей  $C-C$  близки, никель же резко ускоряет разрыв концевых связей  $C-C$  с образованием метана. Алюмокобальтмолибденовый катализатор катализирует разрыв различных связей  $C-C$  со скоростями одного порядка.

Состав продуктов гидрокрекинга алканов при применении кислотного носителя существенно изменяется в сторону образования большего выхода продуктов карбокатионного процесса, что видно из сопоставления данных о гидрокрекинге гептана на катализаторах платина на оксиде алюминия и платина на алюмосиликате, приведенных выше. Влияние гидрирующего компонента катализа-



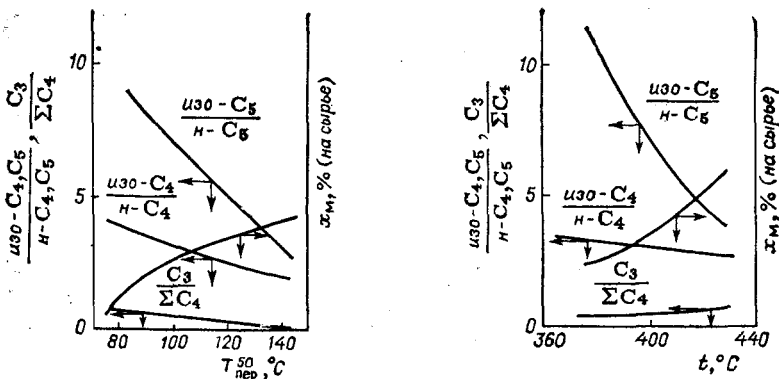


Рис. 12.2. Зависимость результатов гидрокрекинга гексан-гептановой, гептан-октановой и октан-нонановой фракций прямой перегонки от их средней температуры перегонки.

$t_{пер}^{50}$  — температура, при которой перегоняется 50 % фракции;  $x_M$  — массовая степень превращения.

Рис. 12.3. Влияние температуры на результаты гидрокрекинга гептан-октановой фракции.  $x_M$  — массовая степень превращения.

тора на алюмосиликатном носителе на степень изомеризации продуктов гидрокрекинга декана (фракции  $C_5$  и  $C_6$ ) при 8,35 МПа и 228 °С видно также из следующих данных:

	$C_5$	$C_6$
Изоалканы: алканы		
на платине	0,09	0,07
на сульфиде платины	2,0	2,5
на кобальте	0,4	0,8
на сульфиде кобальта	8,2	8,5

С увеличением молекулярной массы алкана скорость гидрокрекинга возрастает. Так, в одинаковых условиях гидрокрекинга при степени превращения октана 53 % степень превращения гексадекана составляла 95 %. Зависимость скорости гидрокрекинга фракций  $C_6$ — $C_9$  от средней температуры кипения фракции приведена на рис. 12.2. Из этого рисунка видно также, что степень изомеризации продуктов гидрокрекинга (фракций  $C_4$  и  $C_5$ ) с утяжелением сырья снижается. Это можно объяснить более высокой скоростью распада карбокатионов с большим числом атомов углерода относительно скорости их изомеризации.

На катализаторах с высокой кислотной активностью (см. катализатор сульфид никеля на алюмосиликате, табл. 12.1 и рис. 12.2) продукты гидрокрекинга с большим числом атомов углерода в молекуле изомеризованы в большей степени, отношение  $изо-C_nH_{2n+2} : C_nH_{2n+2}$  растет с увеличением  $n$ . Для катализатора с низкой кислотной и высокой гидрирующей активностью степень изомеризации продуктов гидрокрекинга с различным числом атомов углерода в молекуле различается мало. Так, в продуктах гидрокрекинга гексадекана при 371 °С, 6,9 МПа и степени превращения 53 % на платине, нанесенной на алюмосиликат, соотноше-

ние изоалканов к нормальным алканам составляло 1,4 для бутанов, 2,3 для пентанов и 1,6 для гексанов.

С увеличением температуры гидрокрекинга скорость изомеризации карбкатионов относительно скорости их распада, протекающего с большей энергией активации, снижается. В результате отношение изоалканов к нормальным алканам в продуктах гидрокрекинга также снижается (рис. 12.3). Изоалканы с третичными углеродными атомами подвергаются гидрокрекингу, как и каталитическому крекингу, со значительно большей скоростью, чем неразветвленные алканы.

### 12.1.2. Циклоалканы

Циклоалканы с длинными алкильными цепями подвергаются при гидрокрекинге на катализаторах с высокой кислотной активностью распаду цепей по реакциям такого же типа, как алканы. Циклоалкановые кольца устойчивы, и гидрогенолиз колец протекает в малой степени. Алкано-циклогексаны  $C_{10}$  и выше распадаются с образованием в основном изобутана и циклоалкана, имеющего на четыре атома углерода меньше, чем исходный. Образующиеся циклоалканы представлены в основном циклопентанами. При невысоких температурах эта реакция проходит с довольно высокой селективностью (табл. 12.2).

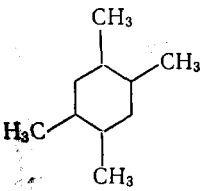
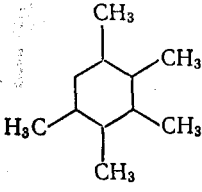
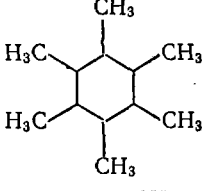
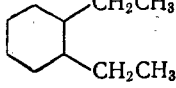
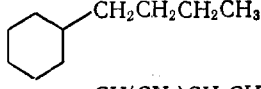
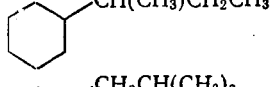
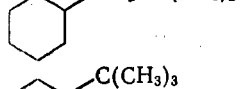
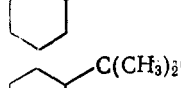
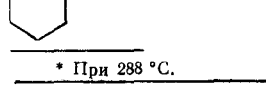
Молярный выход продуктов распада исходного циклоалкана — не менее 60 % суммы бутанов (в основном, изобутана) и циклоалканов (в основном, циклопентанов), имеющих на четыре атома углерода меньше, чем исходный. Более 80 % колец при гидрокрекинге сохраняется. Выход других продуктов гидрокрекинга невелик, образуются алканы  $C_3$ ,  $C_5$  —  $C_7$  и циклоалканы  $C_6$  —  $C_9$ . Циклопентан во всех случаях не образуется. Отношение  $изо-C_5H_{12} : C_5H_{12}$  значительно больше термодинамически равновесного, как и для бутанов. Циклоалканы с числом атомов углерода, большим ( $n - 4$ ), содержат циклопентаны в концентрации, близкой к термодинамически равновесной, тогда как для циклоалканов с числом атомов углерода ( $n - 4$ ) отношение циклопентаны : циклогексаны примерно в 3 раза больше равновесного.

Продукты с таким же числом атомов углерода, как и в исходном циклогексане, являются сложной смесью его изомеров, состав которой, по-видимому, близок к термодинамически равновесному. Это следует из данных о составе смеси циклоалканов  $C_{10}$  после гидрокрекинга 1,2,4,5-тетраметилциклогексана (I) и 2-метилпропилгексана (II), приведенных на стр. 252, 253.

При числе атомов углерода в молекуле алкано-циклогексана менее 10 характер реакции резко изменяется. 1,2,4-Триметилциклогексан подвергается гидрокрекингу со скоростью, более чем на два порядка меньшей, чем тетраметилциклогексан. При этом выход циклоалкановых колец в продуктах гидрокрекинга резко уменьшается, основными продуктами крекинга являются алканы  $C_4$  —  $C_5$ .

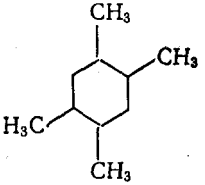
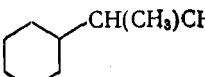
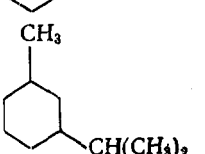
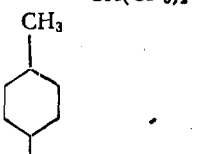
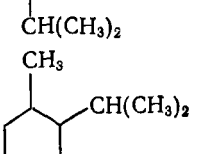
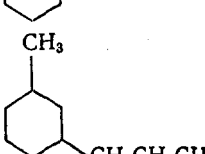
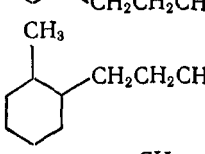
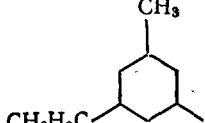
ТАБЛИЦА 12.2. Результаты гидрокрекинга циклогексанов

Условия: 8,2 МПа

Углеводород $C_nH_{2n}$	Температура гидрокрекинга, °C	Молярное содержание в продуктах гидрокрекинга, %		Отношение		Молярный выход циклоалкановых колец, % (на превращенный циклогексан)
		алканов $C_4$	циклоалканов $C_{n-4}H_{2n-8}$	изобутан : бутан	циклопентаны : циклогексаны	
	291	44	34	48	14,4	84
	234	32	41	82	10	103
	234	30	31	25 *	10 *	95
	290	40	30	—	—	81
	290	41	32	—	—	82
	290	36	38	—	—	92
	290	38	34	—	—	91
	290	44	38	—	—	87
	290	30	38	—	—	—

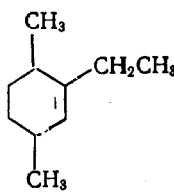
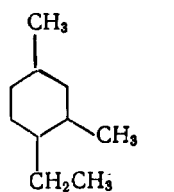
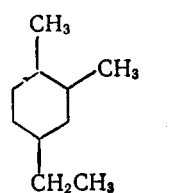
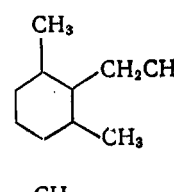
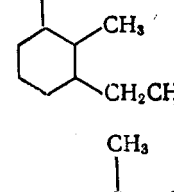
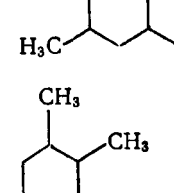

\* При 288 °C.

	I	II
Температура гидрокрекинга, °С	291	286
Выход продуктов распада, %	39,6	33,9
Состав смеси циклоалканов C <sub>10</sub> , %		
циклопентаны	56,5	46,7
циклогексаны		
всего	43,5	43,2
в том числе		

	3,1	2,8
	0,8 *	9,4
	1,8	1,9
	0,8	1,3
	0,5	1,1
	9,6	12,7
	1,1	1,3
	8,4	7,5

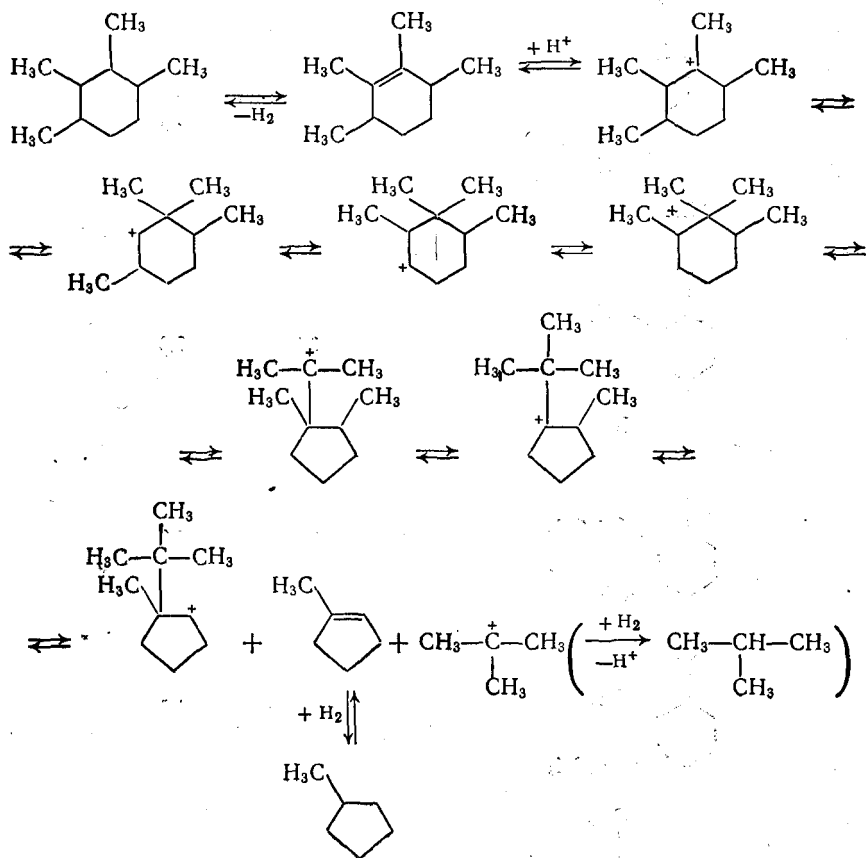
\* Смесь бутилциклогексанов.

Продолжение

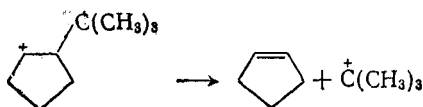
	I	II
	3,8	4,1
	3,6	4,4
	6,8	7,6
	0,2	0,3
	0,9	1,3
	4,0	5,4
	1,2	1,6

С увеличением температуры селективность реакции  $H_2 + \text{цикло-}C_6H_{11}C_nH_{2n+1} \rightarrow \text{изо-}C_4H_{10} + \text{цикло-}C_5H_9C_{n-3}H_{2n-5}$  уменьшается. Так, при повышении температуры гидрокрекинга тетраметилциклогексана от 291 до 348 °С молярный выход метилциклопентана уменьшается от 77 до 61 %.

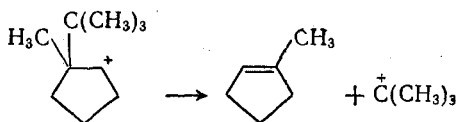
Особенности гидрокрекинга алкано-циклогексанов  $C_{10}$  и выше с короткими алкильными цепями объясняются следующей схемой механизма реакции:



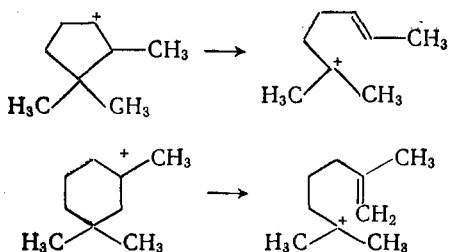
Реакции этого типа получили название *реакции спаривания*. Малая роль реакций спаривания, низкая скорость гидрокрекинга и значительная роль гидрогенолиза кольца в случае триметилциклогексана могут быть объяснены в рамках этой схемы тем, что распад



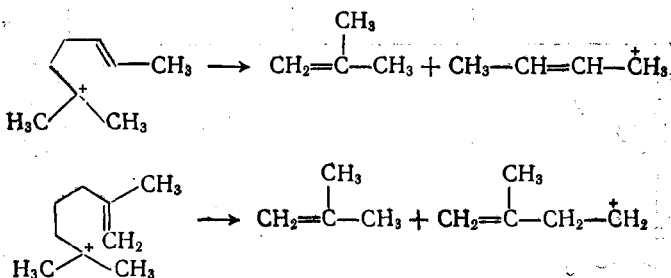
значительно эндотермичнее распада



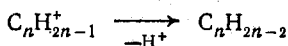
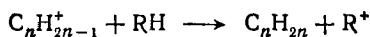
вследствие большей прочности разрываемой связи в первом случае. Высокая устойчивость циклоалкановых колец при гидрокрекинге на катализаторах с высокой кислотной активностью объясняется тем, что для образующегося при распаде кольца карбокатиона



обратная реакция проходит со значительно большей скоростью чем распад

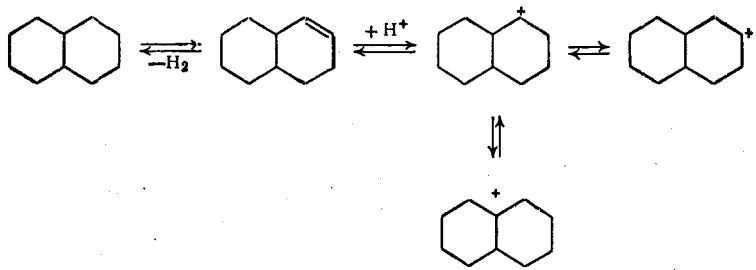


и реакции

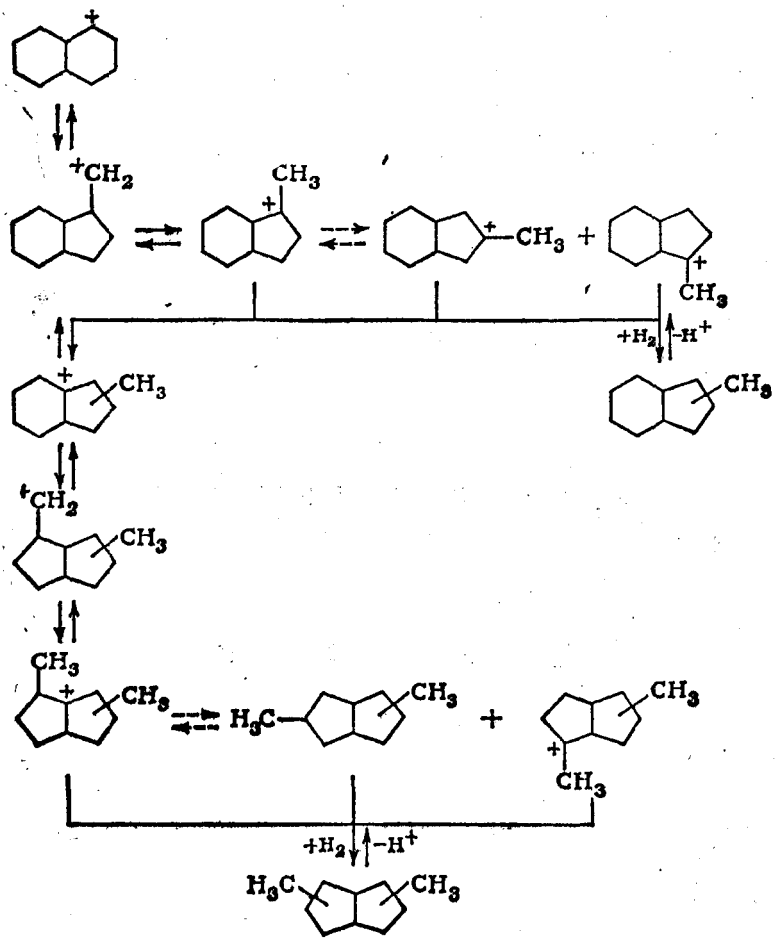


Бициклические циклоалканы на катализаторах с высокой кислотной активностью превращаются главным образом в моноциклические с высоким выходом производных циклопентана. Среди бициклических продуктов превращения преобладают пенталаны. Для декалина упрощенная схема превращения может быть представлена в следующем виде:

1) образование карбокатионов



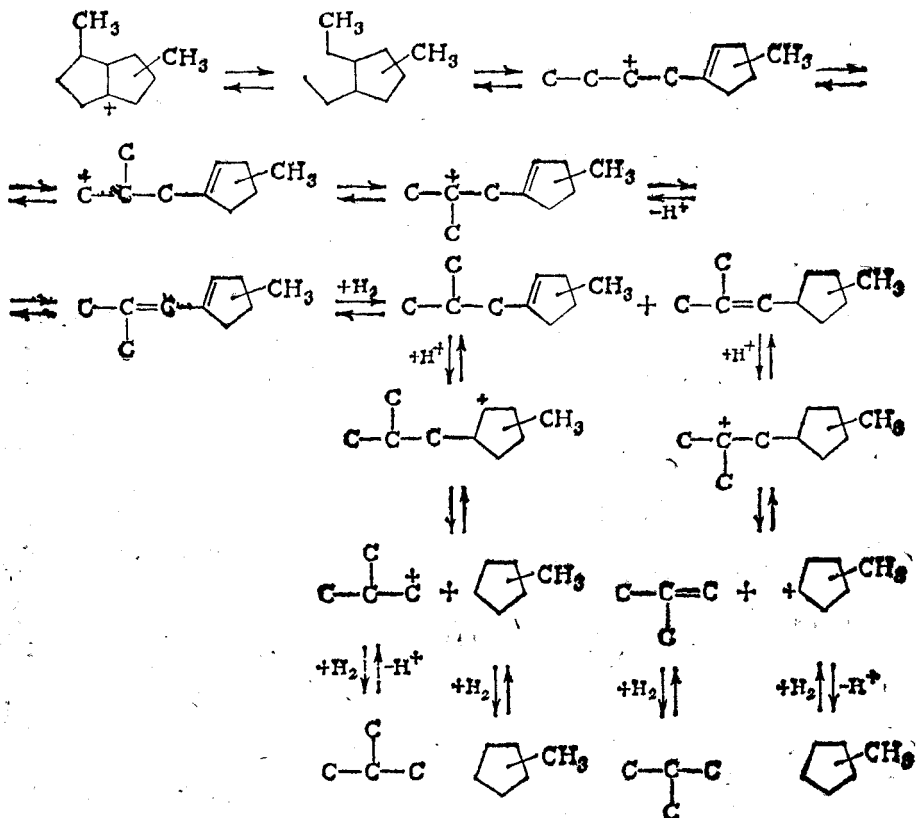
2) изомеризация ионов с последующей стабилизацией



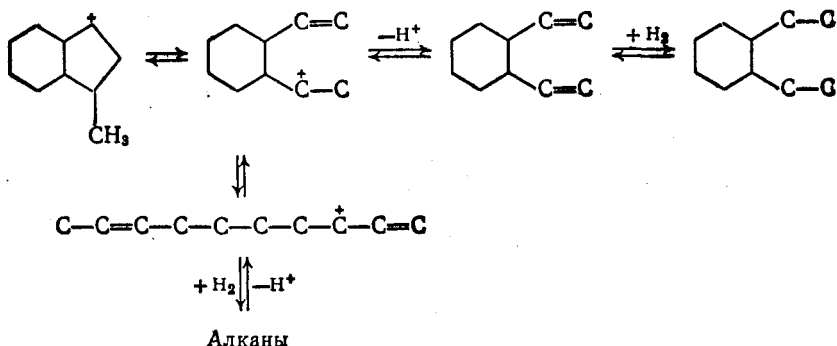


3) изомеризация ионов с последующим распадом

тип А

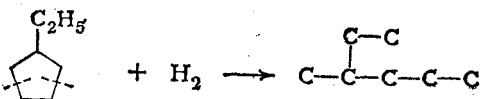
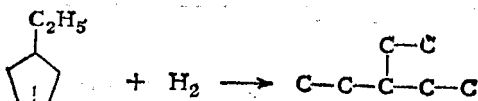
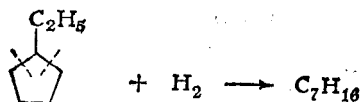


тип Б



На катализаторах с низкой кислотной активностью протекает в основном гидрогенолиз и алкильных заместителей. Так, на платине на не кислотном носителе этилциклопентан подвергается в

основном следующим превращениями:



Гидрокрекинг циклоалканов на катализаторах с низкой кислотной активностью дает значительно большие выходы низших алканов  $\text{C}_1 - \text{C}_3$ .

### 12.1.3. Арены

Гидрирование аренов идет с выделением теплоты и убылью энтропии, константы равновесия гидрирования быстро уменьшаются с ростом температуры (табл. 12.3).

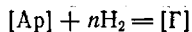
ТАБЛИЦА 12.3. Константы равновесия ароматических углеводородов

Реакция	500 К	600 К	700 К
$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	$1,3 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18}$	$2,5 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_{14}\text{H}_{10} + 7\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{28}$	0,8	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$
$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}$	5,6	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_{14}\text{H}_{10} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{22}$	0,5	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
$\text{C}_{14}\text{H}_{10} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{18}$	0,8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

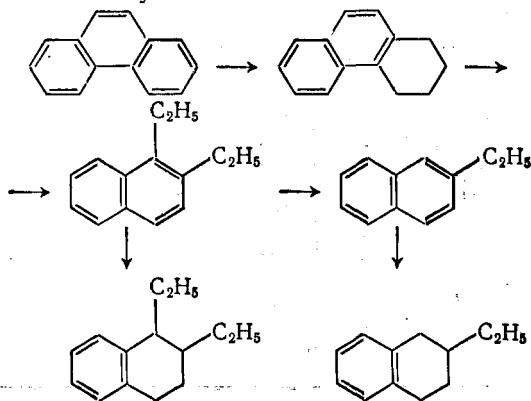
При повышенных температурах константа равновесия полного гидрирования резко уменьшается с увеличением числа конденсированных колец в молекуле; так, для бензола, нафталина и фенантрена при 600 К соотношение констант равновесия  $1 : 10^{-2} : 10^{-8}$ . С увеличением температуры это отношение становится еще больше — при 700 К оно возрастает до  $1 : 10^{-4} : 10^{-9}$ . Константы равновесия гидрирования до содержания одного ароматического кольца в молекуле также резко уменьшаются с увеличением числа колец в молекуле: константа равновесия гидрирования нафталина до тетралина при 600 К на три, а при 700 К — на четыре порядка больше, чем константа гидрирования фенантрена. Возможная глубина гидрирования первого кольца в молекуле конденсированного ароматического углеводорода значительно больше, чем двух колец: для фенантрена отношение констант при 600 К составляет  $\approx 10^2$ , а при 700 К  $\approx 10^4$ . Увеличение давления в большей степени повышает глубину полного гидрирования. Пренебрегая различием в коэффициентах активности гидрированных и негидрированных углеводородов и считая коэффициент активности водорода равным единице, можно записать:

$$[\Gamma]/[Ar] = K_p p_{H_2}^n$$

где  $[Ar]$  и  $[\Gamma]$  — концентрация аренов и гидрируемого в равновесной смеси;  $K_p$  — константа равновесия;  $p_{H_2}$  — парциальное давление водорода;  $n$  — стехиометрический коэффициент уравнения реакции:



Так, для гидрирования фенантрена до дигидрофенантрена  $n = 1$ , а до пергидрофенантрена  $n = 7$ . С повышением давления в 2 раза соотношение  $[C_{14}H_{12}]/[C_{14}H_{10}]$  повышается в 2 раза, а соотношение  $[C_{14}H_{24}]/[C_{14}H_{10}]$  — в 128 раз. Однако при повышенных температурах константы гидрирования более чем одного кольца настолько незначительны, что даже при очень высоких давлениях возможная глубина гидрирования мала. Термодинамически гораздо более выгодно ступенчатое гидрирование полициклических углеводородов с гидрогенолизом гидрированных колец и дезалкилированием по типу:

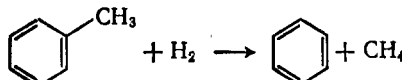
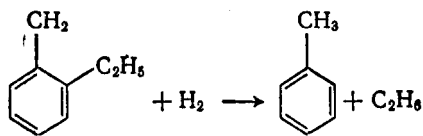
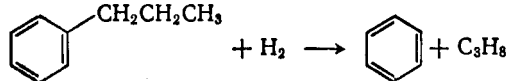
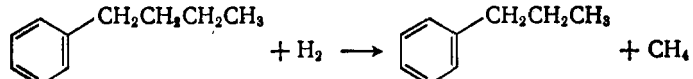
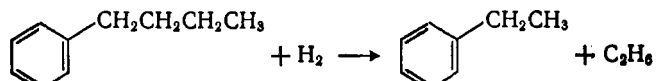
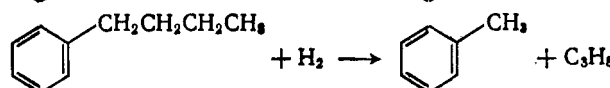


Поэтому в обычно применяемых условиях гидрирование полициклических аренов приводит к распаду части колец. Константы равновесия гидрирования ( $K_{\text{гидр}}$ ) первого кольца не сильно различаются для углеводородов разной цикличности: реакция гидрирования нафталина до тетралина при 600—700 К имеет константу равновесия примерно в 6 раз большую, чем реакция гидрирования фенантрена до тетрагидрофенантрена. Алкано-арены могут гидрироваться в несколько меньшей степени, чем незамещенные. При этом значительно большую, чем число атомов углерода в алкильной группе, роль играет число алкильных групп, что видно из следующих данных:

	$K_{\text{гидр}}$ при 673 К
Бензол	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Толуол	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Этилбензол	$5,9 \cdot 10^{-5}$
Пропилбензол	$5,5 \cdot 10^{-5}$
1,2,4-Триметилбензол	$7,8 \cdot 10^{-6}$

Отношение тетралины:нафталины в равновесной смеси для диалкилнафталинов примерно в 6 раз меньше, чем для нафталина. Деалкилирование и гидрогенолиз, алкильной цепи в широком интервале температур проходят с убылью энергии Гиббса и с по-

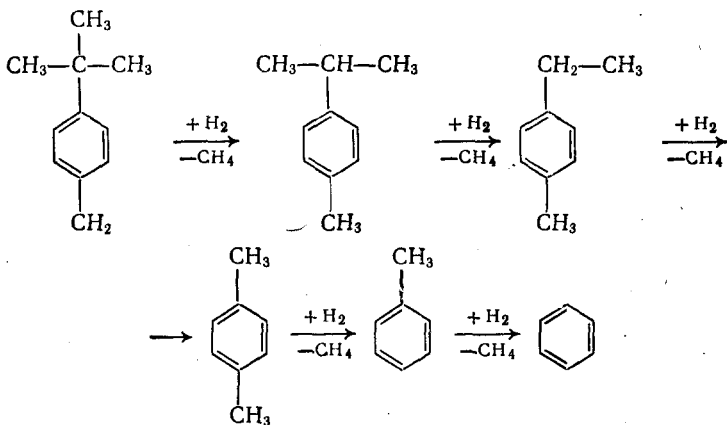
ТАБЛИЦА 12.4. Изменение энергии Гиббса при гидродеалкилировании и гидрогенолизе алкильных цепей алкано-аренов (в кДж · моль<sup>-1</sup>)

Реакция	300 К	900 К
	-44	-41
	-42	-44
	-31	-27
	-58	-62
	-48	-51
	-46	-49

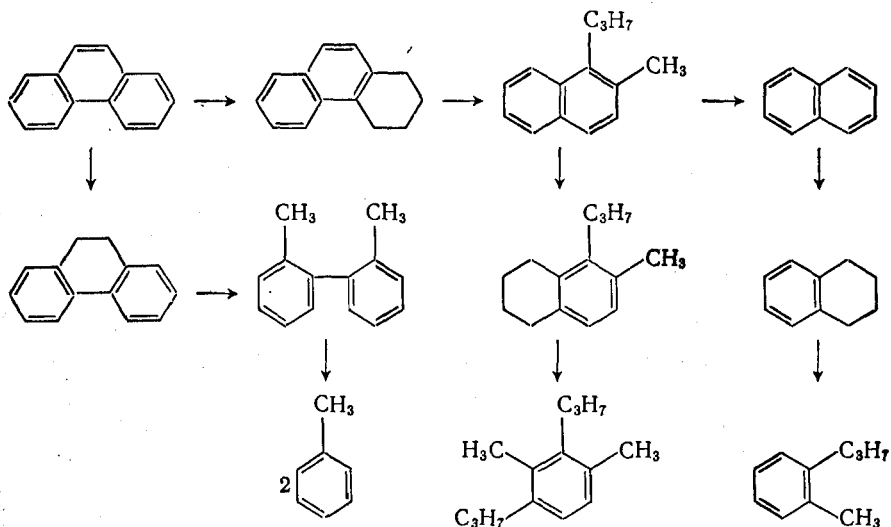
зиций термодинамики могут протекать практически до конца (табл. 12.4).

Для алкилбензолов с длинной алкильной цепью термодинамически возможно протекание деструктивной циклизации с образованием тетралина, для бутилбензола превращение в тетралин при высоком давлении водорода практически невозможно (табл. 12.5).

При гидрокрекинге алкилбензолов на катализаторах с высокой гидрирующей и низкой кислотной активностью происходит в основном отщепление метана по схеме:



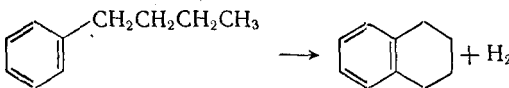
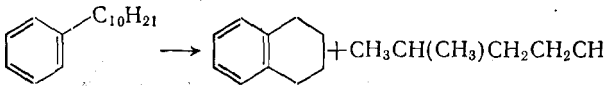
Гидрокрекинг конденсированных ароматов на катализаторах этого типа идет преимущественно по следующей схеме:



Состав продуктов гидрокрекинга определяется соотношением скоростей параллельных и последовательных реакций, которое сильно зависит от свойств катализатора и температуры процесса.

**ТАБЛИЦА 12.5. Равновесие при циклизации бутилбензола и децилбензола**

Условия: давление водорода 7,5 МПа, общим давлением 8,2 МПа.

Реакция	Молярное отношение тетралин : алкилбензол в термодинамически равновесной смеси		
	590 К	600 К	700 К
	0,001	0,005	0,019
	8400	5800	4200

Ниже приведены данные об относительных скоростях гидрирования моноциклических аренов:

	Ni—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 3 МПа, 140 °С	MoS <sub>2</sub> ; 20 МПа, 420 °С	MoO <sub>3</sub> —Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 10 МПа, 520 °С
Бензол	100	100	100
Толуол	50	99	42
Этилбензол	43	78	—
Пропилбензол	45	—	—
Бутилбензол	44	—	—
Октилбензол	40	—	—
o-Ксилол	24	—	22
m-Ксилол	23	108	27,5
p-Ксилол	31	111	25
1,3,5-Триметилбензол	10	—	—
1,2,4-Триметилбензол	—	—	11
1,2,4,5-Тетраметилбензол	3,8	—	—
Пентаметилбензол	0,5	92	—

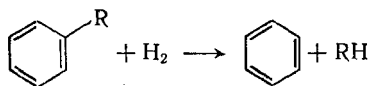
Относительные скорости гидрирования полициклических углеводородов следующие:

	Ni—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 30—50 МПа, 120—200 °С	MoS <sub>2</sub> ; 20 МПа, 420 °С	WS <sub>2</sub> ; 15 МПа, 400 °С
Бензол → циклогексан	100	100	100
Нафталин → тетралин	314	1409	2300
Тетралин → декалин	24	287	250
Антрацен → 9,10-дигидроантрацен	326	—	6210
9,10-Дигидроантрацен → тетрагидроантрацен	308	—	1380
Тетрагидроантрацен → октагидроантрацен	147	—	460
Октагидроантрацен → пергидроантрацен	4,4	—	299

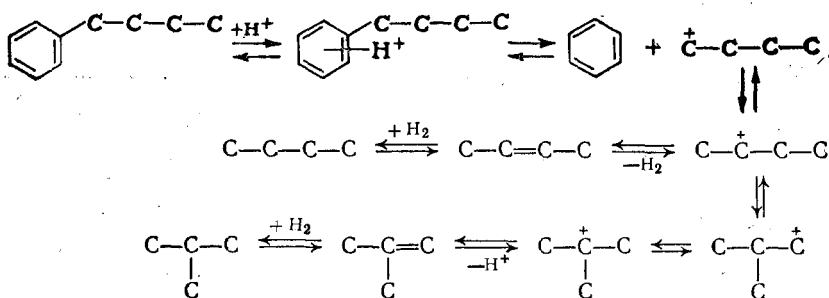
Алкилбензолы на некоторых катализаторах гидрируются со скоростью, уменьшающейся с числом алкильных заместителей и мало зависящей от числа атомов углерода в заместителях, а на других катализаторах скорость гидрирования от замещения бензольного кольца почти не зависит. Для полициклических аренов,

по-видимому, на всех катализаторах первое кольцо гидрируется быстрее второго и второе — быстрее третьего.

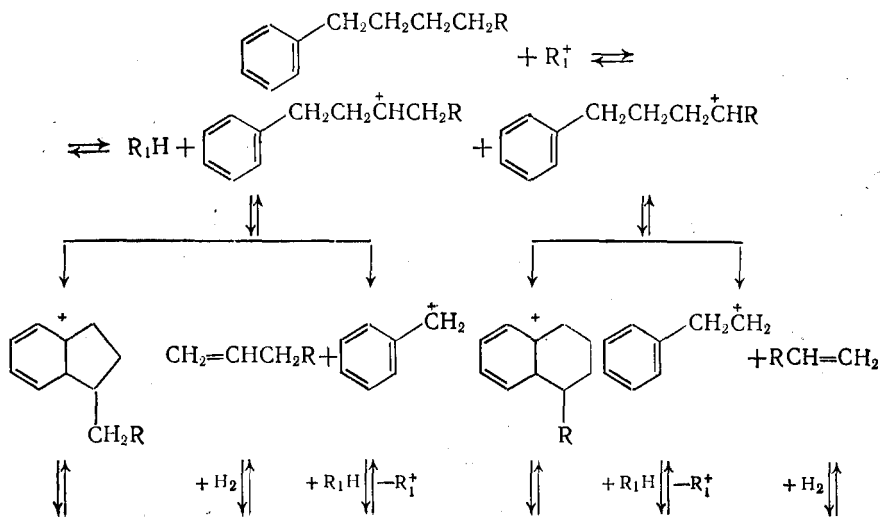
На катализаторах с высокой кислотной активностью реакции аренов значительно многообразнее и сложнее. Алкилбензолы, содержащие в алкильной цепи от трех до пяти атомов углерода, подвергаются в основном деалкилированию, как и при каталитическом крекинге:

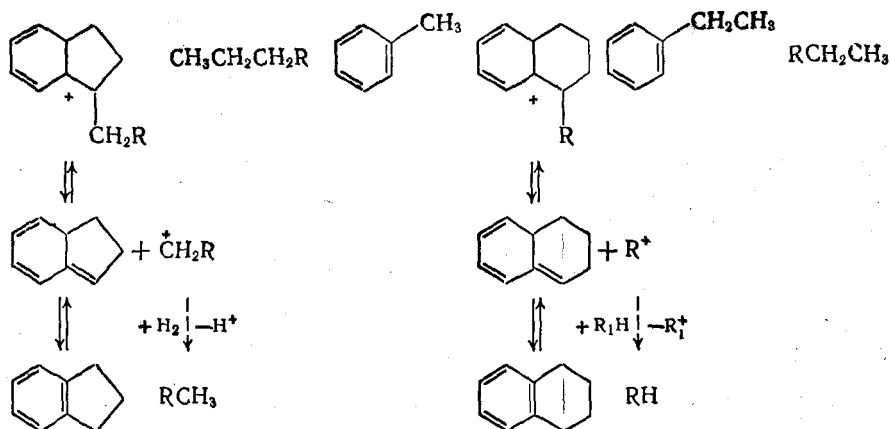


Механизм деалкилирования может быть описан следующей схемой:



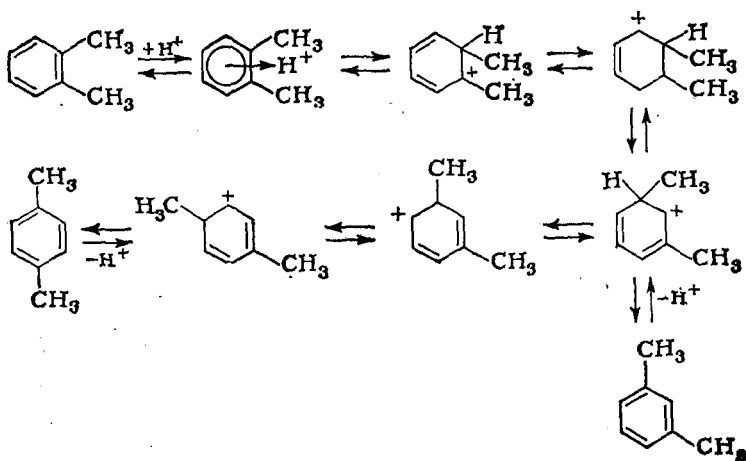
Для алкилбензолов с более длинными алкильными цепями состав продуктов сложнее. Алкильные карбокатионы с большим числом углеродных атомов легко распадаются, и образуется смесь алканов — продуктов ионного распада алкильной цепи с последующим гидрированием алкенов. Кроме того, образуются тетралин и индан. Реакция идет, по-видимому, по схеме:



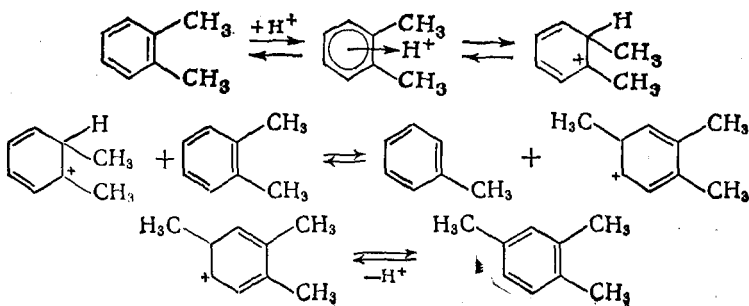


Для метил- и этилбензолов деалкилирование энергетически затруднено, проходят в основном реакции изомеризации (А) и диспропорционирования (Б):

А.



Б.





Преобразование полициклических аренов на катализаторах с высокой кислотностью наряду с гидрированием и расщеплением колец включает глубокую изомеризацию промежуточных продуктов гидрирования и расщепления, диспропорционирование алкильных заместителей, деалкилирование. Образующиеся в результате арены представлены в основном производными тетралина и индана, циклоалканы содержат в основном производные пенталана, гидриндана и тетралина, а для образующихся алканов характерны высокое соотношение алканы: неразветвленные алканы и низкий выход метана и этана.

#### 12.1.4. Кинетика реакций гидрокрекинга

Кинетика реакций, проходящих при гидрокрекинге, изучена очень мало. Значение энергии активации гидрирования аренов на различных катализаторах имеет один порядок — около  $42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Для кажущейся энергии активации бензинообразования при гидрокрекинге вакуумного газойля — величине в общем фиктивной — в литературе приведены значения порядка  $125\text{—}210 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Некоторое представление о соотношении скоростей различных реакций гидрокрекинга легкого газойля каталитического крекинга на катализаторе с высокой кислотной активностью при  $10,5 \text{ МПа}$  дает схема (рис. 12.5 на стр. 269) (цифры на стрелках — значения относительной константы скорости).

Из схемы следует, что гидрирование до углеводородов, содержащих одно ареновое кольцо, и разрыв циклоалкановых колец в полициклических структурах происходят быстро, а гидрирование одного аренового кольца в структуре молекулы и гидрогенолиз кольца моноциклических циклоалканов протекают медленно. Относительно медленно происходит также гидрокрекинг алканов. Нужно еще учесть, что представленные в схеме данные относятся к высоким степеням превращения сырья, при малой глубине гидрокрекинга реакции алканов тормозятся, так как полициклические арены значительно сильнее адсорбируются на катализаторе.

Схема отражает состав конечных продуктов гидрокрекинга легкого газойля: преобладание среди аренов — алкилбензолов, среди циклоалканов — моноциклических (в значительной степени циклопентанов).

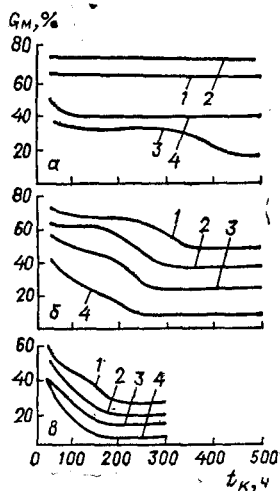


Рис. 12.4. Зависимость массового выхода бензина при гидрокрекинге во второй ступени от содержания азота в сырье. а — при  $15 \text{ МПа}$ ; б — при  $10 \text{ МПа}$ ; в — при  $5 \text{ МПа}$ . Массовое содержание азота в сырье (в %): 1 — 0,006; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,06.  $G_m$  — массовый выход бензиновой фракции;  $t_{к,ч}$  — время работы катализатора, ч.

## 12.2. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ

### 12.2.1. Катализаторы

Данные о применяющихся катализаторах гидрокрекинга практически не публикуются и поэтому весьма ограничены. Из химизма гидрокрекинга следует, что катализаторы с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностью дают значительно лучшие результаты, которые применительно к промышленным видам сырья заключаются в следующем: 1) низок выход алканов  $C_1 - C_3$ , особенно метана и этана; 2) бутановая фракция содержит 60—80 % изобутана; 3) пентановая фракция на 90—96 % состоит из изопентана, а алканы  $C_6$  представлены разветвленными еще в большей степени; циклоалканы  $C_6$  содержат  $\approx 90$  % метилциклопентана; в результате легкий бензин (до  $82^\circ C$ ), соодержащий 80—90 % алканов, 0—5 % бензола и 10—20 % циклоалканов, имеет весьма высокие антидетонационные характеристики; октановое число неэтилированного бензина составляет по исследовательскому методу 85—88 и с 0,8 мл/л ТЭС — 95—100; 4) бензины  $C_7$  и вышекипящие содержат 40—50 % циклоалканов, 0—20 % аренов и являются весьма качественным сырьем риформинга; 5) ввиду высокого содержания изоалканов и низкого — бициклических аренов керосиновые фракции продуктов гидрокрекинга являются высококачественным топливом для реактивных двигателей, а дизельные фракции имеют высокие цетановые числа и относительно низкие температуры застывания; 6) благодаря низкому содержанию полициклических аренов в масляных дистиллятах продуктов гидрокрекинга они обладают высокими вязкостно-температурными свойствами.

Ввиду таких серьезных преимуществ гидрокрекинг дистиллятного сырья чаще проводится с использованием катализаторов с высокой кислотной активностью. Такие катализаторы очень сильно отравляются азотистыми основаниями в результате блокирования кислотных активных центров, поэтому применять их можно для переработки дистиллятных продуктов с низким содержанием азота. Если в сырье много азотсодержащих соединений, его нужно предварительно очищать от азота и гидрокрекинг проводить в две ступени. В первой ступени в основном проходят гидроочистка и неглубокий гидрокрекинг, при котором гидрируются полициклические арены. Для этого используют устойчивые к действию азота и серы катализаторы гидроочистки. Во второй ступени гидроочищенное и отчасти гидрокрекированное сырье перерабатывают на катализаторе с высокой кислотной активностью. Из опубликованных данных известно применение в качестве катализаторов гидрокрекинга смеси сульфидов никеля и вольфрама (6 % Ni и 19 % W), нанесенных на алюмосиликат, палладия (0,5 %) на цеолите типа Y, платины на цеолите. Катализаторы на основе цеолитов обладают повышенной стойкостью к действию соединений азота и весьма перспективны. Они позволяют при соответ-

ствующем размере пор подвергать гидрокрекингу алканы, не затрагивая другие углеводороды, содержащиеся в сырье.

В случае гидрокрекинга нефтяных остатков с целью получения качественных котельных топлив основными требованиями к катализатору являются высокая устойчивость к действию различных ядов и дешевизна, так как относительно быстрая дезактивация катализатора содержащимися в сырье металлами, видимо, неустраиваема. Катализатор должен обладать также достаточно высокой гидрирующей способностью.

### 12.2.2. Давление

С точки зрения экономики давление гидрокрекинга должно быть минимальным. Это минимальное значение давления определяется как термодинамическими, так и кинетическими условиями.

**ТАБЛИЦА 12.6. Результаты гидрокрекинга технического метилнафталина (н. к. 219 °С) на катализаторе гидрирующего типа (первой ступени гидрокрекинга)**

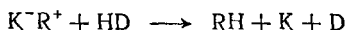
Температура, °С	Давление, МПа	Объемный выход продуктов гидрокрекинга, перегоняющихся до 204 °С, %	Температура, °С	Давление, МПа	Объемный выход продуктов гидрокрекинга, перегоняющихся до 204 °С, %
370	10,5	11,0	370	168	53,5
370	21	20,0	400	10,5	23,5
370	42	27,5	400	21	36,0
370	80,5	41,5	400	42	50,5

Скорость гидрокрекинга данного сырья на данном катализаторе определяется температурой процесса; эта температура должна обеспечивать приемлемую скорость реакций. При этой температуре давление должно обеспечивать термодинамическую возможность гидрирования (гидрокрекинга) наиболее полициклических аренов сырья. Из этого следует, что минимальное давление тем выше, чем менее активен катализатор (так как возрастает необходимая температура процесса) и чем тяжелее сырье (так как с ростом числа колец константа равновесия гидрирования уменьшается). При этом весьма важно, что большая термодинамически возможная глубина гидрирования первого кольца полициклического арена не обязательна, так как расщепление гидрированных колец снимает термодинамические ограничения гидрирования.

Диалкилнафталины могут гидрироваться в тетралины при 400—425 °С на 40—60 % при 7 МПа, и это давление, по-видимому, близко к минимально возможному при переработке легких газойлей. Для тяжелых газойлей и тем более остаточного сырья для предотвращения дегидрирования циклоалкановых колец в полициклических системах требуются более высокие давления. Возможная глубина гидрирования полициклических аренов с ростом

давления возрастает непрерывно. Скорость реакций гидрокрекинга на катализаторах гидрирующего типа с увеличением давления возрастает до очень высоких значений давления, практически не применяемых (табл. 12.6).

Скорость гидрокрекинга на катализаторах с высокой кислотной активностью, протекающего по карбкатионному механизму, зависит от давления более сложно. Повышение давления снижает термодинамически возможный выход алканов, которые инициируют образование карбкатионов, и ускоряет гибель последних при повышении концентрации водорода на поверхности катализатора при реакциях:



где K — кислотный активный центр; D — активный центр гидрирования — дегидрирования.

При невысоких давлениях концентрация водорода на поверхности катализатора мала, и большое число кислотных активных

**ТАБЛИЦА 12.7. Результаты гидрокрекинга белого вазелинового масла на катализаторе с высокой кислотной активностью**

Давление	Объемный выход, %				
	C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> (по массе)	C <sub>5</sub> —204 °C	204—274 °C	274—343 °C	всего до 343 °C
10,5	4,9	31,6	6,4	4,1	42,1
21	3,4	36,9	7,5	6,5	50,9
42	1,2	15,0	5,5	10,5	30,5
84	0,6	8,0	3,5	8,5	20,0
168	0,3	4,3	3,5	2,5	10,3

центров «не работает» в результате дезактивации коксом. Наложение этих двух факторов приводит к наличию максимума скорости реакции как функции давления. Так, скорость гидрокрекинга на катализаторе с высокой кислотной активностью белого вазелинового масла, перегоняющегося в интервале 352—485 °C, проходит через максимум при 21 МПа (табл. 12.7).

Из данных табл. 12.7 видно, что выходы отдельных фракций гидрокрекинга проходят через максимумы при тем более высоких давлениях, чем тяжелее фракция. Это объясняется увеличением скорости стабилизации карбкатионов относительно скорости их распада с ростом давления. Увеличение скорости стабилизации карбкатионов относительно скорости их распада видно также из результатов гидрокрекинга декана (табл. 12.8). Увеличение вероятности стабилизации изомеров первично образующегося децилового карбкатиона с увеличением давления повышает выход изодеканов относительно выхода продуктов крекинга.

С увеличением давления в результате возрастания глубины гидрирования азотистых соединений до аммиака снижаются сте-

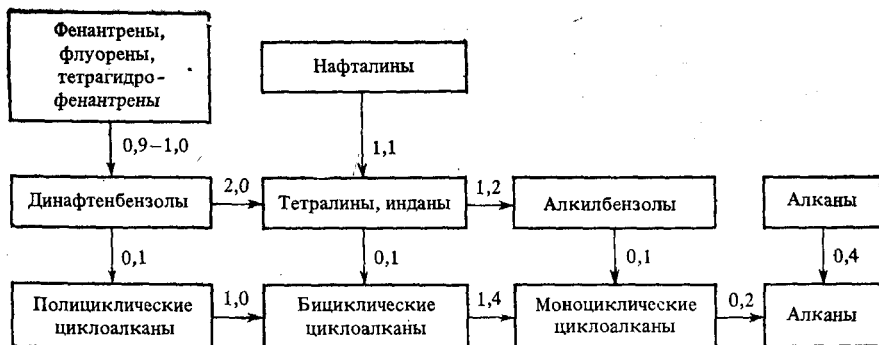


Рис. 12.5. Схема соотношения скоростей различных реакций гидрокрекинга.

пень и скорость дезактивации катализаторов гидрокрекинга азотистыми основаниями (рис. 12.4 на стр. 265).

Для переработки относительно тяжелых видов сырья — вакуумных газойлей и газойлей каталитического крекинга — применяют давления 10—15 МПа. Для гидрокрекинга нефтяных остатков с использованием относительно дорогостоящих катализаторов

**ТАБЛИЦА 12.8. Результаты гидрокрекинга декана на катализаторе с высокой кислотной активностью**

Давление, МПа	Массовый выход, %		Общая степень превращения, %	Отношение выходов <math>C_{10}</math> : <math>C_{10}</math>
	продуктов крекинга	изодеканов		
10,5	44	16	60	2,8
21	25	17	42	1,5
42	12	17	29	0,7
84	4	8	12	0,5

применяют давление 20 МПа. Гидрокрекинг прямогонных легких газойлей с низким содержанием азота можно проводить при относительно низких давлениях — порядка 7 МПа.

### 12.2.3. Температура

Повышение температуры гидрокрекинга больше всего ускоряет реакции распада, идущие с наибольшей энергией активации; в результате в продуктах гидрокрекинга увеличивается содержание легких фракций. Изменяется и химический состав продуктов — увеличивается содержание алканов и снижается — циклоалканов; отношение изоалканы: нормальные алканы уменьшается. Облегчение фракционного состава продуктов гидрокрекинга с увеличением температуры позволяет в определенных пределах регу-

лировывать выходы продуктов изменением температуры. Термодинамические ограничения реакций гидрирования лимитируют верхний предел температуры гидрокрекинга значениями 400—425 °С для сырья, выкипающего в пределах 200—500 °С. При невысоких температурах химический состав продуктов гидрокрекинга более благоприятен, и процесс в общем целесообразнее вести при минимальных температурах, которые обеспечивают приемлемую его скорость на данном катализаторе. В зависимости от свойств катализатора, сырья и ассортимента целевых продуктов температура гидрокрекинга может меняться в очень широких пределах. В большинстве случаев она находится в интервале 260—400 °С и повышается по мере дезактивации катализатора. При увеличении содержания в сырье азота вследствие снижения кислотной активности катализатора достижение заданной степени превращения сырья требует значительного повышения температуры. Это видно из следующих данных о гидрокрекинге легкого газойля каталитического крекинга при 10,5 МПа на катализаторе с высокой кислотной активностью:

Массовое содержание азота, %	Требуемая температура гидрокрекинга, °С
0,004	355—365
0,1	385—395
0,16	430—435

Реакции гидрокрекинга идут с большим выделением теплоты, и для ее отвода в процессах с неподвижным слоем катализатора применяют ввод холодного водородсодержащего газа в несколько точек по высоте реактора.

#### 12.2.4. Объемная скорость подачи сырья и удельная циркуляция водородсодержащего газа

Объемная скорость подачи сырья при гидрокрекинге вследствие желательности проведения процесса при минимальных температурах низка (0,25—0,7 ч<sup>-1</sup>). Вследствие значительного различия в соотношении скоростей последовательных реакций повышение объемной скорости уменьшает общую глубину превращения в значительно меньшей степени, чем выход легких фракций, и это дает возможность управлять в определенных пределах соотношением выходов продуктов гидрокрекинга. Используют также рециркуляцию фракций, перегоняющихся выше целевого продукта. Водородсодержащий газ при гидрокрекинге подается в количестве 500—2000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья. Чем легче получаемые из данного сырья продукты, тем больше расход водорода в процессе и больше количество газообразных продуктов процесса в расчете на 1 моль сырья, тем выше должно быть соотношение водород : сырье на входе в реактор для обеспечения высокого парциального давления водорода на выходе из него.

## 12.2.5. Сырье

Гидрокрекинг можно использовать для получения нижекипящих продуктов из весьма широкого ассортимента дистиллятного сырья, а также деасфальтированных остатков. При этом процесс

**ТАБЛИЦА 12.9. Результаты гидрокрекинга вакуумного газойля с преимущественным получением бензина, реактивного и дизельного топлив**

Показатели	Массовый выход на режиме максимального выхода, %		
	бензин	реактивное топливо	дизельное топливо
Расход водорода	4,0	3,0	2,5
Продукты гидрокрекинга			
сероводород и аммиак	3,2	3,2	3,2
бутаны	11,3	3,0	2,0
бензин $C_5-149^\circ C$	—	16,3	—
бензин $C_5-163^\circ C$	—	—	13,1
бензин $C_5-193^\circ C$	86,2	—	—
реактивное топливо (фракция $149-288^\circ C$ )	—	76,4	—
дизельное топливо (фракция $163-343^\circ C$ )	—	—	82,0
<b>Всего жидких продуктов</b>	<b>86,2</b>	<b>92,7</b>	<b>95,1</b>

очень гибок; изменением температуры, объемной скорости и схемы рециркуляции можно направить процесс на преимущественное получение одного из продуктов. Получение более легких продуктов, естественно, вызывает увеличение расхода водорода на гидрокрекинг данного сырья (табл. 12.9).

Утяжеление сырья требует большего расхода водорода для получения продуктов, перегоняющихся ниже начала кипения сырья. При глубоких формах гидрокрекинга качество получаемых продуктов почти не зависит (в большей степени это касается бензинов) от качества сырья.

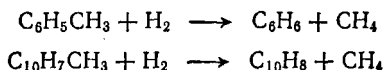
## 12.3. СЕЛЕКТИВНЫЙ ГИДРОКРЕКИНГ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ

При введении гидрирующего металла — платины, палладия, кобальта, молибдена, никеля, вольфрама — в цеолит с диаметром входных окон 0,5—0,55 нм получается катализатор, который можно использовать для селективного гидрокрекинга алканов. Нормальные алканы имеют диаметр молекул 0,49 нм, молекулы других углеводородов имеют больший диаметр (например, 2-метилпентан — 0,56, бензол — 0,58, циклогексан — 0,61 нм). Молекулярно-ситовые свойства катализатора обеспечивают гидрокрекинг нормальных алканов в отсутствие превращений (или очень малой

их глубине) других углеводородов. Такой селективный гидрокрекинг позволяет превращать нормальные алканы в газообразные или кипящие ниже исходного сырья. Процесс применяют для удаления нормальных алканов из катализатора риформинга и рафината катализатора риформинга для повышения их октанового числа; их средних дистиллятов и масляных фракций — для снижения их температуры застывания. Селективный гидрокрекинг проводят при 300—400°С и давлении 1,4—4,2 МПа.

#### 12.4. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ АРЕНОВ

Каталитическое гидродеалкилирование толуола и метилнафталинов с целью получения бензола и нафталина соответственно является, по существу, частным, но имеющим специфические особенности случаем гидрокрекинга. Реакции

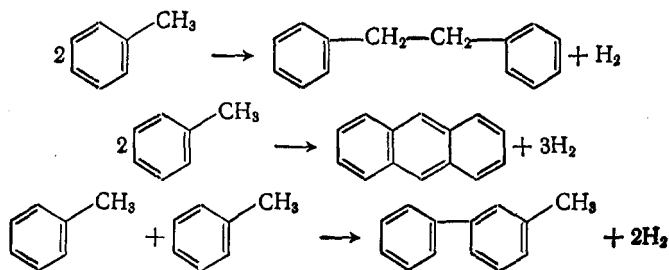


идут с выделением 50 кДж·моль<sup>-1</sup> теплоты и следующими константами равновесия:

	700 К	800 К	900 К	1000 К
Толуол	3,17	2,72	2,36	2,07
1-Метилнафталин	3,47	3,02	2,66	2,35
2-Метилнафталин	3,15	2,73	2,38	2,10

Высокие значения константы равновесия позволяют проводить реакции в широком интервале температур.

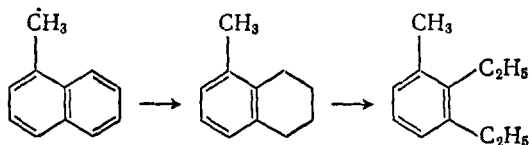
Параллельно с деметилированием могут протекать побочные реакции типа:



Для подавления этих реакций и закоксовывания катализатора необходимо создать высокое парциальное давление водорода. Однако при высоком парциальном давлении водорода возникает термодинамическая возможность гидрирования ароматических колец, и соотношение давления и температуры должно обеспечить невозможность гидрирования, если катализатор обладает гидрирующей активностью. При этом необходимо учитывать, что даже при очень малой константе равновесия гидрирования в результате быстрого



расщепления гидрированного кольца по схеме



нежелательный гидрокрекинг может идти с существенной скоростью. Из этих соображений при давлении 5—7 МПа температура процесса должна быть не ниже 550 °С.

Ввиду большой эндотермичности отщепления метильного карбаниона от аренового кольца катализаторы кислотного типа в данном случае непригодны. Даже при очень высоких температурах на таких катализаторах идет только диспропорционирование метильных групп. Поэтому гидродеметилирование может катализироваться только катализаторами, имеющими гидрирующую активность. По имеющимся данным, на катализаторах такого типа реакции деметилирования толуола и метилнафталинов идут по первому порядку по углеводороду, половинному — по водороду и имеют энергию активации около 150 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Деметилирование полиметилбензолов идет с последовательным отщеплением метильных групп. При 520 °С, давлении 10 МПа и молярном отношении водород:углеводород = 4,5:1, относительные скорости деметилирования на алюмомолибденовом катализаторе составляют: толуола — 1; *m*-ксилола — 1,2; *n*-ксилола — 2,1; *o*-ксилола — 3,5; 1,3,5-триметилбензола — 1,9; 1,2,4-триметилбензола — 2,9; 1,2,3-триметилбензола — 5,4.

Из этих данных следует, что соседнее расположение метильных групп облегчает гидрогенолиз связи C<sub>ар</sub>—С. Так как деметилирование идет ступенчато и удаление одной метильной группы замедляет последующее деметилирование, при высокой степени превращения полиметилбензола выход бензола невелик. Так, в указанных условиях гидродеметилирование 1,2,4-триметилбензола при объемной скорости 1,5 ч<sup>-1</sup> дало массовый выход ксилолов 34,5, толуола 6,9 и бензола 1,5 % на пропущенный триметилбензол. Метилнафталины деметилируются в 2—3 раза быстрее, чем соответствующие метилбензолы. На алюмомолибденовом катализаторе при 520 °С относительные скорости деметилирования составляют: 2-метилнафталина — 1,0; 1-метилнафталина — 1,5; 2,3- и 2,6-диметилнафталинов — 1,6; 1,5-диметилнафталина — 1,9 и 1,2-диметилнафталина — 2,2. Из этих данных видно, что метильная группа в положении 1 удаляется легче, чем из других положений, и при смежном положении метильных групп деалкилирование несколько ускоряется.

Температура гидродеалкилирования на различных катализаторах составляет 550—650 °С. Так как энергия активации реакции высока, повышение температуры значительно увеличивает глубину реакции, однако одновременно возрастает выход кокса. Выше 650 °С преобладает термическое деалкилирование, идущее также

по первому порядку по углеводороду, половинному по водороду и с энергией активации  $\approx 210$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Так как реакция имеет суммарный порядок 1,5, повышение давления при заданном соотношении водород:углеводород увеличивает скорость реакции. Увеличивается также селективность, но только до достижения давления, при котором начинается гидрирование ароматических колец. При дальнейшем повышении давления селективность резко уменьшается, а расход водорода вследствие гидрирования ароматических колец и их последующего гидрокрекинга сильно возрастает. Это ограничивает верхний предел давления значениями 7—8 МПа.

В качестве катализаторов гидродеалкилирования аренов хорошие результаты дают смесь оксидов кобальта и молибдена на оксиде алюминия и оксид хрома на оксиде алюминия. Коксообразование резко снижается, а селективность реакции повышается при отравлении кислотных центров катализатора введением в него щелочи. Аналогичный результат дает добавление к сырью воды ( $\approx 3$  моль на 1 моль сырья). Вода, по-видимому, блокирует кислотные активные центры катализатора.

Для получения бензола гидродеалкилированием оптимальным сырьем является толуол. При применении других алкилбензолов резко увеличивается расход водорода. Алкилбензолы с длинной алкильной цепью в условиях гидрокрекинга подвергаются распаду цепи до метана. Неароматические углеводородные примеси к толуолу в условиях гидродеалкилирования подвергаются распаду в основном до метана со значительно большей скоростью, чем деалкилируется толуол, и не влияют на чистоту получаемого бензола, однако расход водорода возрастает. В общем можно считать, что расход водорода в оптимальных условиях гидродеалкилирования, когда гидрирование бензолных колец исключено, пропорционален содержанию углерода в сырье в неароматических структурах.

В качестве сырья для производства нафталина можно применять фракции 210—300 °С катализата риформинга сырья с высоким (260—280 °С) концом кипения, экстракт аренов этой фракции газойля каталитического крекинга и такую же фракцию смол пиролиза. Наряду с нафталинами (35—55 %) эти продукты содержат алкилбензолы, инданы, тетралины, индены, бифенилы, ацефталины. Выход побочных продуктов гидродеалкилирования (в том числе бензола) велик, а расход водорода значительно выше, чем при гидродеалкилировании толуола. В наибольшей концентрации (порядка 75 %) алкилнафталины содержатся в нефтяном сырье — фракции 210—290 (300 °С) смолы коксования углей.

## ЛИТЕРАТУРА

### К введению

Грузе В. А., Стивенс Д. Р. Технология переработки нефти (теоретические основы): Пер. с англ./Под ред. И. Я. Фингрута. Л.: Химия, 1964. 606 с.

- Добрянский А. Ф.* Химия нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 222 с.
- Казакова Л. П., Крейн С. Э.* Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с.
- Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки/Под ред. Д. Д. МакКета: Пер. с англ./Под ред. И. И. Абрамсона. М.: Гостоптехиздат, 1962. Т. 3. 300 с.
- Петров Ал. А.* Химия нафтенов. М.: Наука, 1971. 388 с.
- Петров Ал. А.* Химия алканов. М.: Наука, 1974. 244 с.
- Пасадов И. А., Поконова Ю. В.* Структура нефтяных асфальтенов. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. 76 с.
- Россини Ф. Д., Мэйер Б. Дж., Стрейф А. Дж.* Углеводороды нефти: Пер. с англ./Под ред. С. Р. Сергиенко. Л.: Гостоптехиздат, 1957. 470 с.
- Сергиенко С. Р.* Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964. 542 с.
- Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И.* Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 270 с.
- Соркин Я. Г.* Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды. М.: Химия, 1975. 296 с.
- Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В.* Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1959. 416 с.
- Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах/Под ред. Р. Д. Оболенцева. Т. I—IX.
- Чертков Я. Б., Спиркин В. Г.* Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. М.: Химия, 1971. 308 с.

## К I

- Бенсон С.* Основы химической кинетики: Пер. с англ./Под ред. Н. М. Эмануэля. М.: Мир, 1964. 604 с.
- Бенсон С.* Термохимическая кинетика: Пер. с англ./Под ред. Н. С. Ениколопьяна. М.: Мир, 1971. 308 с.
- Введенский А. А.* Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л.: Гостоптехиздат, 1960. 576 с.
- Веденев В. И., Кибкало А. А.* Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1972. 164 с.
- Воеводский В. В.* Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969. 416 с.
- Гун Р. Б.* Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. 424 с.
- Гурвич Л. В. и др.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974. 352 с.
- Денисов Е. Г.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978. 368 с.
- Жоров Ю. М.* Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. М.: Химия, 1978. 376 с.
- Клименко А. П.* Получение этилена из нефти и газа. М.: Гостоптехиздат, 1962. 236 с.
- Кондратьев В. Н.* Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
- Кондратьев В. Н.* Константы скорости газофазных реакций: Справочник. М.: Наука, 1970. 352 с.
- Кондратьев В. Н., Никитин Е. Г.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
- Кондратьев В. Н., Никитин Е. Г., Резников А. И., Уманский С. Я.* Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. 192 с.
- Красюков А. Ф.* Нефтяной кокс. М.: Химия, 1966. 162 с.
- Лайдлер К.* Кинетика органических реакций: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 348 с.
- Лукьянов П. И., Басистов А. Г.* Пиролиз нефтяного сырья. М.: Гостоптехиздат, 1962. 274 с.
- Магарил Р. З.* Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. 224 с.

Магарил Р. З. Образование углерода при термических превращениях углеводородов и нефтепродуктов. М.: Химия, 1973. 144 с.

Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки/Под ред. Д. Д. МакКета: Пер. с англ./Под ред. И. И. Абрамсона. М.: Химия, 1970. т. 9—10. 371 с.

Нонхивел Д., Уолтен Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. 606 с.

Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П. Производство олефинсодержащих и горючих газов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 236 с.

Райхардт Х. Растворители в органической химии: Пер. с нем./Под ред. Л. С. Эфроса. Л.: Химия, 1973. 150 с.

Робинсон Б., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975. 380 с.

Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.

Степухович А. Д. Кинетика и механизм термического крекинга алканов. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1965. 302 с.

Степухович А. Д., Улицкий В. А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М.: Химия, 1975. 256 с.

Сюняев З. И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 272 с.

Сюняев З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973. 296 с.

Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. 136 с.

Химическая кинетика и цепные реакции/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1966. 604 с.

Черный И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1973. 264 с.

Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус Э. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 280 с.

Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969. 414 с.

К II

Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций: Пер. с англ./Под ред. М. И. Кабачника. М.: Мир, 1968. 328 с.

Аспекты гомогенного катализа: Пер. с англ./Под ред. М. Е. Вольпина. М.: Мир, 1973. 284 с.

Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций: Пер. с англ./Под ред. А. М. Рубинштейна. М.: Мир, 1966. 508 с.

Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. М.: Изд-во МГУ, 1963—1970. Ч. I—III.

Баландин А. А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М.: Наука, 1968. 202 с.

Бетел Д., Голд В. Карбонильные ионы: Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М.: Мир, 1970. 416 с.

Брагин О. В., Либерман А. Л. Превращение углеводородов на металлсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. 256 с.

Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиз, 1960. 188 с.

Гаммет Л. Основы физической органической химии: Пер. с англ./Под ред. Л. С. Эфроса. М.: Мир, 1972. 534 с.

Гейтс Б., Китцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 448 с.

Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.

Дорогоочинский А. З., Лютер А. В., Вольпова Е. Г. Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. М.: Химия, 1970. 216 с.

Жермен Дж. Гетерогенный катализ: Пер. с франц./Под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. М.: Издательство, 1961. 258 с.

Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 308 с.

Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л.: Химия, 1972, 462 с.

- Калечиц И. В.* Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия, 1973. 336 с.
- Карбониевые ионы.* М.: Мир, 1976. 596 с.
- Киперман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 608 с.
- Крылов О. В.* Катализ неметаллами. Л.: Химия, 1967. 240 с.
- Миначев Х. М., Исаков Я. И.* Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 86 с.
- Муинский Д. А., Поголовский Л. А.* Полимеризация пропилена. М.: Химия, 1964. 92 с.
- Научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1966. 248 с.
- Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н.* Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1971. 350 с.
- Пацценков Г. М., Лебедев В. Р.* Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974. 592 с.
- Петров А. А.* Каталитическая изомеризация углеводородов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 266 с.
- Райхардт Х.* Растворители в органической химии: Пер. с нем./Под ред. Л. С. Эфроса. Л.: Химия, 1973. 150 с.
- Ридил Э.* Развитие представлений в области катализа: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 252 с.
- Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Варшавского. Химия, 1973. 319 с.
- Смидович Е. В.* Технология переработки нефти и газа. М.: Химия, 1980. Ч. 2. 328 с.
- Современные проблемы физической органической химии: Пер. с англ./Под ред. М. Е. Вольпина. М.: Мир, 1967. 560 с.
- Сулимов А. Д.* Каталитический реформинг бензинов. М.: Химия, 1973. 152 с.
- Сулимов А. Д.* Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М.: Химия, 1975. 304 с.
- Суханов В. П.* Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1979. 384 с.
- Томас Дж., Томас У.* Гетерогенный катализ: Пер. с англ./Под ред. А. М. Рубинштейна. М.: Мир, 1969. 452 с.
- Томас У.* Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы: Пер. с англ./Под ред. А. М. Рубинштейна. М.: Мир, 1973. 386 с.
- Топчиев А. В.* Избранные труды. Ч. II. Алкилирование. М.: Наука, 1965. 557 с.
- Топчиева Е. В., Хо Ши Гхоанг.* Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М.: Изд-во МГУ, 1976. 176 с.
- Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
- Химия цеолитов и катализ на цеолитах:* Пер. с англ./Под ред. Х. М. Миначева. М.: Мир, 1980. Т. 9. 422 с.
- Экспериментальные методы исследования катализа: Пер. с англ./Под ред. А. М. Рубинштейна. М.: Мир, 1972. 480 с.
- Энтелс С. Г., Тигер Р. П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
- Яновская Л. А.* Современные теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1978. 360 с.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алканы** 9, 19, 28  
ароматизация 55  
гидрокрекинг 245, 271  
дегидрирование 54  
дегидрокрекинг 55  
изомеризация 206 сл., 222  
крекинг 55, 57, 177  
пиролиз 88  
циклизация 55
- Алкены**  
изомеризация 215  
каталитический крекинг 181  
молярный состав 165  
полимеризация 167 сл.  
термическое разложение 61
- Алкилбензолы, гидрокрекинг** 261, 263
- Алкилнафталины, каталитический крекинг** 184
- Алкины** 67
- Арены** 14, 21, 29, 32  
гидродеалкилирование 272  
гидрокрекинг 258  
каталитический крекинг 182, 225  
пиролиз 91  
термическое разложение 72
- Асфальтены** 34  
коксование 107 сл.
- Бензиновые фракции см. Бензин(ы)**
- Бензин(ы)** 196, 265  
детонационные свойства 16  
октановое число 16  
реформинга 230  
содержание серы 14  
фракционный состав 9 сл.
- Бензол(ы)** 72, 216  
каталитический крекинг 183
- Битумы окисленные** 118 сл.
- Бутадиен** 67
- Бутан, изомеризация** 206 сл.
- Бутен(ы)** 207  
термическое разложение 63  
полимеризация 167 сл.
- Газойль**  
легкий 17 сл.  
тяжелый 199  
вакуумный 242, 271
- Гексан** 57  
изомеризация 206, 214  
каталитический реформинг 225  
термическое разложение 84, 88
- Гексен, термическое разложение** 63, 96
- Гептан, каталитический реформинг** 225
- Гептен, термическое разложение** 63
- Гетероатомные соединения** 14, 22, 30, 234
- Гудроны** 31 сл.
- Декалин, термическое разложение** 84
- Декан, гидрокрекинг** 247, 269
- Диены** 67
- Изоалканы** 27, 56  
алкилирование 155  
пиролиз 88
- Изобутан** 206  
алкилирование 154, 162, 163
- Карбены** 105
- Карбокатионы** 147  
теплота образования 148  
теплота сольватаций 153
- Карбоиды** 105
- Катализаторы**  
алкилирования 159  
гидродеалкилирования 274  
гидрокрекинга 266  
гидроочистки 239  
изомеризации 210  
каталитического крекинга 186, 192  
кратность циркуляции 202  
платформинга 216, 227  
полимеризации алкенов 171  
регенерация 205, 206  
реформинга 227
- Кокс** 185, 186, 196, 201, 202
- Коксование** 107 сл., 233
- Коэффициент диффузии Кнудсена** 130
- Ксилол(ы)** 216  
каталитический реформинг 225
- Металлорганические соединения** 35
- Метан** 58
- Метилнафталин**  
гидрокрекинг 267  
каталитическое гидродеалкилирование 272
- Нефть**  
арланская 14, 23  
балахонская 203  
Башкирии 14, 15  
валенская 16, 25  
грозненская парафинистая 29  
Грязевой Солки 8, 9, 11, 13, 16  
губкинская 9, 10, 11, 18, 21, 23, 25, 26

## Нефть

сргачинская 14  
Западной Сибири 24  
западно-сургутская 8, 10, 14, 18,  
21—23, 25—27, 29, 30  
Казахстана 16  
календинская 16  
косчагыльская 29  
Куйбышевской области 15  
майкорская 24  
месторождения Нефтяные Камни  
27  
нафталан 16  
новопортовская 8—11, 14, 16, 20,  
22, 25, 27  
ножовская 14, 22  
одонтийская 24  
октановое число бензиновых фрак-  
ций 16  
оклахома 11  
паромайская 16  
Пермской области 15, 24  
понка 11  
ромашкинская 14, 18, 21—23, 26,  
27, 29, 32, 112  
русская 16, 20, 24, 25  
самотлорская 14, 20, 22, 26, 27  
Сахалина 16, 24  
содержание  
серы 14, 22, 30  
полициклоалканов 12  
углеводородов 10  
циклоалканов 11, 27, 29  
старогрозненская 21, 23  
суруханская 203  
тажигалинская 16  
Татарии 15  
тройцо-анастасиевская 9—11, 14,  
16, 18, 21—23  
туймазинская 14, 18, 21, 22, 26, 33  
тюменская 92  
Узбекистана 16  
узеньская 8, 10, 14, 18, 21—23, 25,  
26, 30  
усть-балькская 20, 24, 25  
фракционный состав 8  
хаянкортская 8, 9, 11  
шаилеская 25  
шелкановская 14, 22  
южно-аламышская 16, 18, 21, 23  
южно-балькская 24  
южно-календинская 24

## Нефть

эхабинская 11, 14, 21, 23  
Нефтяной кокс 105 сл. см. также Кокс  
Нефтяные кислоты 24

Пентан, изомеризация 206  
Пентен, термическое разложение 63  
Пиролиз 83 сл.  
Пирууглерод 78 сл.  
Платформинг 216 сл.  
Полимербензины 175  
Пропен(ы) 62  
полимеризация 167

## Смолы 32

Тетралин, каталитический крекинг 184  
Толуол(ы) 73, 216  
деалкилирование 99  
каталитический крекинг 183  
каталитическое гидродеалкилирова-  
ние 272  
Триены 67  
циклизация 69

## Фенолы 24

Цеолиты 189 сл.  
Циклоалканы 11, 19, 27, 28, 29, 32  
гидрокрекинг 250  
каталитический крекинг 178  
каталитический риформинг 216 сл.  
термическое разложение 58, 90  
Циклоалкены, каталитический крекинг  
179  
Циклогексан(ы) 180  
гидрокрекинг 251  
каталитический риформинг 216 сл.  
термическое разложение 84, 90  
Циклопентаны 180  
пиролиз 90

Этилбензол, каталитический крекинг 183  
Этилен 62  
термическое разложение 77, 85, 86,  
88, 92

*Ромен Зеликович Магарил*

**Теоретические основы  
химических процессов  
переработки нефти**

Редактор *Л. Б. Мясникова*  
Техн. редактор *Л. Ю. Шукина*  
Корректор *Т. В. Казакова*

ИБ № 1530

Сдано в набор 04.05.85. Подписано в печать 30.09.85. М-34011. Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 17,5. Усл. кр.-отт. 17,5. Уч.-изд. л. 20,17. Тираж 3850 экз. Зак. № 599. Цена 1 р. 10 к. Изд. № 2533

Ордена «Знак почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение, 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.