

## ИНГИБИРОВАНИЕ-ИНИЦИРОВАНИЕ ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 1992 г. ШЕВЕЛЬКОВА Л.В., ГУСЕЛЬНИКОВ Л.Е., БАХ Г., ЦИММЕРМАНН Г.

Обобщены и обсуждены результаты исследований явления взаимного влияния углеводородов различных классов на скорость и направление распада в условиях сопиролиза. Сформулирована общая концепция механизма ингибиции-инициирования, базирующаяся на конкуренции реакций продолжения цепи, согласно которой один и тот же углеводород может выступать и как ингибитор, и как инициатор распада. Направление его действия определяется характером поведения партнера и текущей концентрацией активных радикалов.

Библиография – 90 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	792
II. Пиролиз смесей алканов и алкенов .....	793
III. Пиролиз смесей алканов и дисенов .....	795
IV. Пиролиз смесей алканов.....	795
V. Пиролиз смесей алканов и циклоалканов .....	799
VI. Влияние ароматических углеводородов .....	799
VII. Механизм ингибиции-инициирования при пиролизе смесей углеводородов.....	800
VIII. Заключение .....	811

## I. ВВЕДЕНИЕ

Пиролиз углеводородов лежит в основе производства базовых продуктов для химической и нефтехимической промышленности, мономеров, а также исходных веществ для тонкого органического синтеза. Традиционным сырьем пиролиза являются газоконденсаты и прямогонные бензины, содержащие в основном алканы, нафтеновые углеводороды и небольшое количество ароматики. Вовлечение газойлевых и остаточных фракций переработки нефти, продуктов ожигания угля, осуществление процесса в условиях рециркуляции отдельных малоценных фракций, выделяемых из продуктов, а также проведение предварительной подготовки сырья путем гидрирования или гидрокаталитической обработки, еще более усложняет состав сырья и вызывает необходимость учета взаимного влияния компонентов реакционной смеси на характер их термического распада. Это важно и потому, что в зоне реакции наряду с исходными углеводородами всегда присутствуют продукты их пиролиза (водород, метан, алкены, ароматические углеводороды).

Первые работы по исследованию влияния добавок ненасыщенных углеводородов на термический распад алканов появились в 30-х годах. С развитием промышленных процессов интерес к взаимному влиянию еще более возрос, особенно в связи с разработками кинетических моделей пиролиза, для которых необходимы сведения о детальном механизме распада индивидуальных углеводородов и их смесей. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, касающийся поведения смесей углеводородов различных классов при пиролизе. Однако результаты и их трактовка разными авторами зачастую противоречивы.

Целью предлагаемого обзора является обсуждение результатов исследований про-

цессов термического распада смесей углеводородов и формулирование общей концепции механизма их взаимного влияния, рассматриваемого как систему конкурирующих реакций радикалов различных типов (реакционных интермедиатов), ведущих цепь. В основном будет рассмотрен пиролиз модельных бинарных смесей углеводородов, входящих в состав сырья или образующихся в условиях промышленного процесса.

## II. ПИРОЛИЗ СМЕСЕЙ АЛКАНОВ И АЛКЕНОВ

Наиболее исследован пиролиз смесей алканов с пропиленом и изобутиленом, которые отнесены к классическим ингибиторам процесса. В ранних работах, как правило, изучалась брутто-кинетика процесса по изменению давления в системе. При этом не обращали внимания на превращения самого ингибитора [1–4], полагая, например, что он полимеризуется [4]. Попытка оценить влияние этана на скорость распада пропилена [5] и развитие этих исследований [6–9, 11] позволили получить исчерпывающие результаты о влиянии алкана на распад пропилена и изобутилена при температурах 700–900°C. Исследования выполнены с использованием пропилена, меченного радиоактивным углеродом  $^{14}\text{C}$ , что позволило проследить направление и скорость исчезновения даже очень малых добавок пропилена. В результате установлено, что этан и пропан оказывают инициирующее действие на распад пропилена при ингибиции им пиролиза алканов.

Константа скорости инициированного этаном распада пропилена ( $k_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ) резко уменьшается с уменьшением содержания этана в исходной смеси. Так, в смеси с 99,9 об. % этана константа скорости распада пропилена примерно на два порядка выше константы скорости распада чистого пропилена. В то же время значения констант скорости распада чистого пропилена и в эквимолярной смеси с этаном практически совпадают [7].

В случае смесей пропана с пропиленом наблюдается более плавная зависимость константы скорости распада пропилена от концентрации пропана в исходной смеси. Уже в смеси, содержащей около 32 об. % пропана, при температуре 850°C константа скорости распада пропилена возрастает примерно в 5 раз [9]. Дальнейшее увеличение концентрации пропана в смеси сопровождается практически пропорциональным увеличением константы скорости распада пропилена. Факт взаимного влияния пропана и пропилена при пиролизе их смесей отмечен и в работе [12], в которой показано, что при температуре 900°C и атмосферном давлении константа скорости распада пропана ( $k_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ) резко падает с увеличением содержания пропилена в исходной смеси, а  $k_{\text{C}_3\text{H}_6}$  растет с ростом концентрации пропана.

Выход основных продуктов пиролиза этана и пропана в смеси с  $\text{C}_3\text{H}_6$  отличается от рассчитанного в предположении аддитивности их образования [6–10, 13]. Так, шестикратное превышение выхода бутена-1 отмечено для пиролиза смеси пропана с пропиленом [13].

По характеру изменения суммарных констант скорости распада углеводородов [10, 11] было установлено, что изобутилен также оказывает ингибирующее действие на распад алканов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ . При этом скорость распада изобутилена в смесях увеличивается с увеличением содержания алкана. Однако ингибирующее действие пропилена на распад этана и пропана сильнее, чем изобутилена. Так, константа скорости распада пропана в присутствии 20 об. % пропилена и изобутилена при 850°C составляет 25 и  $33 \text{ c}^{-1}$ , соответственно [10].

В случае *n*-бутана как  $\text{C}_3\text{H}_6$ , так и *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8$  оказывают менее сильное и примерно одинаковое ингибирующее действие. При 850°C константа скорости распада *n*-бутана в присутствии 20 об. % пропилена и изобутилена составляет соответственно около 90 и  $95 \text{ c}^{-1}$  [11].

В свою очередь, среди рассмотренных выше алканов наиболее сильное инициирующее действие на распад ингибитора оказывает *n*-бутан. Так, при 800°C константа скорости распада *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8$  в эквимолярной бинарной смеси с этаном, пропаном и *n*-бутаном составляет соответственно около 2, 8 и  $17 \text{ c}^{-1}$  [10].

Выход продуктов пиролиза смесей алканов с изобутиленом также отличается от аддитивного, причем наиболее сильное отклонение от рассчитанного наблюдается при пиролизе смесей этана с изобутиленом и пропана с пропиленом.

Отмечено также ингибирующее действие пропилена и изобутилена на суммарный процесс распада высших *n*-алканов ( $>C_5$ ). При относительно невысоких температурах (450–540°C) пропилен и изобутилен ингибируют распад пентанов [14–16], причем изобутилен является более сильным ингибитором, чем пропилен. Установлено также ускоряющее действие пентанов и *n*-гексана на распад ингибиторов [17].

По другим данным [18, 19] пропилен и изобутилен выступают то как ингибиторы, то как инициаторы процесса термического распада *n*-гексана. При 545°C малые добавки (до 4 об. %) пропилена ингибируют распад *n*-гексана. С повышением концентрации пропилена наблюдается запределивание скорости распада *n*-гексана. При более высоких температурах (570 и 595°C), наоборот, добавки пропилена оказывают инициирующее действие на распад *n*-гексана. Ингибирующее действие изобутилена на распад *n*-гексана ослабевает уже при концентрации около 2 об. % и трансформируется в инициирующее с дальнейшим ее повышением [19]. В более поздних работах этих же авторов установлено также двойственное действие добавок пропилена на распад пропана [20]. Переход от ингибирующего к инициирующему действию обнаружен выше 580°C. При этом отмечено увеличение выхода метана и этилена.

Что касается действия добавок других алканов (этилена, бутена-1, бутена-2, а также более тяжелых) на распад алканов, то выводы далеко неоднозначны. В ряде работ отмечается ингибирующее действие этих алканов на распад различных алканов. Так, этилен и бутен-2 ингибируют распад пропана при 445–575°C [21]. Также этилен, пропилен, транс-бутен-2 и 2-метилбутен-2, являются ингибиторами распада изобутана при 470–510°C [22]. Пропилен, изобутилен, 2-метилбутен-2 оказывают ингибирующее действие на распад 2,2-диметилбутана при 450°C [22].

При 725°C отмечено ингибирование распада *n*-нонана пентеном-2 [23]. Константа скорости распада *n*-нонана при пиролизе в смеси с пентеном-2 снижается примерно на 34%. При этом константа скорости распада пентена-2 практически не изменяется, а энергия активации процесса увеличивается.

По другим данным [1] этилен, *n*-бутен и дизобутилен не оказывают заметного ингибирующего действия на распад изооктана (2,2,4-триметилпентана) при температуре 550°C. Не обнаружено взаимного влияния на скорость и направление распада и в случае сопиролиза этана с этиленом в интервале температур 800–900°C [24]. Такой же результат получен при исследовании закономерностей пиролиза смесей этана с этиленом при более низких температурах (770°C) [25]. Добавки бутенов (бутен-1 и бутен-2) также не изменяют скорость распада пропана и *n*-бутана в области температур 590–635°C, однако, тормозят распад этана [26]. Факт ингибирования в случае этана объясняется образованием из бутенов пропилена. В случае пропана и бутана пропилен является одним из основных продуктов распада этих алканов, и поэтому некоторое увеличение его выхода за счет бутенов не оказывает существенного влияния на суммарную скорость процесса.

Однако при исследовании закономерностей пиролиза этана с небольшими добавками бутена-1, меченного радиоактивным углеродом  $^{14}\text{C}$ , при более высоких температурах (750–930°C) влияния алкена на распад этана не обнаружено [27]. В этом случае выявлено слабое инициирующее действие этана на распад бутена-1, которое особенно отчетливо прослеживается в смесях с небольшой добавкой бутена-1 (0,2 об. %). Слабое инициирующее действие *n*-алканов  $C_5\text{--}C_7$  на распад алканов-1 с числом атомов углерода от 6 до 8 отмечено также при 600–800°C [28]. При этом суммарные константы скорости распада *n*-алканов практически не изменяются. Выход водорода и метана отличается от аддитивного, в то время как выходы этилена и пропилена близки к рассчитанным. Об инициирующем действии термически более стабильного этилена на распад *n*-гексана при совместном пиролизе при 800°C указано в [29].

Правда, авторы этой работы отмечают также, что в присутствии этилена увеличивается и конверсия *n*-гексана. Инициированный гексеном-1 распад *n*-гексана наблюдали в интервале температур 650–690°C [30].

### III. ПИРОЛИЗ СМЕСЕЙ АЛКАНОВ И ДИЕНОВ

Бутадиен-1,3, 2-метилбутадиен-1,3 и пентадиен-1,3 оказывают ингибирующее действие на распад алканов [1, 31–33], что, в частности, продемонстрировано экспериментами с радиоактивными (<sup>14</sup>C) этаном и бутадиеном-1,3 [31]. Степень превращения этана падает с увеличением концентрации бутадиена-1,3 в исходной смеси, достигая наименьшего предельного значения примерно в эквимолярной смеси этана с бутадиеном-1,3, которое при 800°C в 2,8 раза ниже значения степени превращения чистого этана. При этом этан оказывает инициирующее действие на распад бутадиена-1,3. При 800°C конверсия бутадиена-1,3 в смесях, содержащих около 99 об. % этана, в 1,8 раза выше, чем чистого бутадиена-1,3. Содержание основных продуктов пиролиза смесей этана с бутадиеном-1,3 (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) с изменением состава смеси изменяется нелинейно, что свидетельствует о неаддитивности их образования.

Пентадиен-1,3 ингибирует распад пропана, а пропан оказывает инициирующее действие на превращение пентадиена-1,3 при 730–880°C [32]. При 780°C суммарная константа скорости распада пентадиена-1,3 в смеси с пропаном (90 об. % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) возрастает примерно в 5 раз. При этом наблюдается существенное **увеличение выхода бутадиена-1,3 и снижение выхода циклопентадиена. Распад пропана замедляется с увеличением добавки пентадиена-1,3 в исходной смеси.**

Сильное ингибирующее действие оказывают бутадиен-1,3 и 2-метилбутадиен-1,3 на распад октанов при температуре 550°C [1, 33].

Наоборот, аллен инициирует термический распад *n*-алканов [34–36]. Небольшие добавки аллена (0,23 мас. %) сильно ускоряют распад *n*-гексана в интервале температур 630–690°C [34]. При 630°C глубина разложения *n*-гексана в отсутствии и в присутствии 0,23 мас. % аллена составляет 2,5 и 23,0%, соответственно. Состав продуктов при этом не меняется. Небольшие добавки аллена (0,42 мол. %) ускоряют также распад этана в области температур 800–860°C [36]. При этом инициирующее действие аллена на распад этана гораздо слабее, чем на распад *n*-гексана [34] и *n*-гексадекана [35]. При температурах 800, 835 и 860°C отношение констант скорости распада этана в смеси с алленом и чистого этана составляет 1,43, 1,40 и 1,25, соответственно.

### IV. ПИРОЛИЗ СМЕСЕЙ АЛКАНОВ

Исследования закономерностей пиролиза смесей алканов относятся, в основном, к смесям газообразных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>. Авторы большинства работ отмечают слабое, в ряде случаев противоположное, взаимное влияние алканов на скорость и направление распада при пиролизе их смесей. Отсутствие взаимного влияния характерно для смесей алканов с близкой термической стабильностью. Для этана и пропана в работах [37, 38] не обнаружено изменения констант скорости распада при совместном пиролизе. В то же время отмечено увеличение константы скорости распада пропана в присутствии этана и снижение константы скорости распада этана [39], хотя при 760–925°C и разбавлении азотом конверсия этана растет, а пропана падает [40–42]. По другим данным [43] при 750°C скорость распада пропана выше, а при 800°C сравнима со скоростью распада чистого пропана. Для этана, наоборот, при 750°C не наблюдается изменения скорости распада в смеси, а при 800°C она ниже, чем в случае чистого этана. При этом, также как и в работе [39], выход этилена может быть рассчитан из предположения аддитивности его образования. Наряду с этим имеются сообщения о более высоком (чем аддитивный) [41, 42, 44, 45] и более низком [46] выходе этилена при пиролизе этих смесей.

Следует отметить также различие данных по селективности образования C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. В

Таблица 1

Взаимное влияние на скорость распада при пиролизе бинарных смесей алканов C<sub>2</sub>–C<sub>9</sub>

Смесь	Содержание в смеси второго компонента, %	Температура, °C	Общее давление, атм.	Направление действия компонентов смеси	Ссылки
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}$	25–75	850–875	1,4–2,0	<u>Инициатор</u> <u>Ингибитор</u>	[40]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}$	1–77	807–923	0,9–2,0	Влияние отсутствует	[38]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}$	0–100	759–925	1,1–1,3	<u>Ингибитор</u> <u>Инициатор</u>	[42]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}$	12,5; 50; 70	750	1	<u>Инициатор</u> Не влияет	[43]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}$	12,5; 50; 70	800	1	Не влияет <u>Ингибитор</u>	[43]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}$	50	690	1	Влияние отсутствует	[37]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}$	25; 50; 75	650–870	1,2–2,3	<u>Инициатор</u> <u>Ингибитор</u>	[39]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	25–75	575–850	1,4–2,0	<u>Сильный инициатор</u> <u>Сильный ингибитор</u>	[40]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	< 25	700–850	–	– <u>Инициатор</u>	[50]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	> 25	700–850	–	– <u>Ингибитор</u>	[50]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	–	700–900	0,9–2	Влияние отсутствует	[38]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	12,7–82,2	800	1	– <u>Инициатор</u>	[51]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	14,1; 29,5; 51,5	755–856	0,13	<u>Ингибитор</u> <u>Инициатор</u>	[48]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	< 25	700–850	–	– <u>Инициатор</u>	[50]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	> 25	700–850	–	– <u>Ингибитор</u>	[50]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	–	700–900	0,9–2,0	Влияние отсутствует	[38]
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{n\text{-C}_7\text{H}_{16}}$	52,4–81,5	800	1	– <u>Инициатор</u>	[51]

Таблица 1 (окончание)

Смесь	Содержание в смеси второго компонента, %	Температура, °C	Общее давление, атм.	Направление действия компонентов смеси	Ссылки
$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{n\text{-C}_8\text{H}_{18}}$	60,0–89,1	800	1	— Инициатор	[51]
$\frac{\text{C}_3\text{H}_8}{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	25,5; 50; 75	575–850	1,4–2,0	Слабый ингибитор Слабый ингибитор	[40]
$\frac{\text{C}_3\text{H}_8}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	33,3; 50	650–690	1	Слабо влияет Сильный инициатор	[37]
$\frac{\text{C}_3\text{H}_8}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	50	651	1	Слабый ингибитор Сильный инициатор	[37]
$\frac{\text{C}_3\text{H}_8}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	50	686	1	Слабый инициатор Сильный инициатор	[37]
$\frac{\text{C}_3\text{H}_8}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	50	660	1	Слабый инициатор Сильный инициатор	[37]
$\frac{\text{C}_3\text{H}_8}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	33,3	660	1	Не влияет Сильный инициатор	[37]
$\frac{\text{C}_3\text{H}_8}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	50,4; 86,2	749–855	0,13	Ингибитор Инициатор	[48]
$\frac{\text{C}_3\text{H}_8}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	~ 10	749–855	0,13	Слабый ингибитор Не влияет	[48]
$\frac{\text{C}_3\text{H}_8}{неопентан}$	50	660	1	Слабый инициатор Очень сильный инициатор	[37]
$\frac{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	50	660	1	Слабый ингибитор Инициатор	[37]
$\frac{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	25; 50; 75	575–850	1,4–2,0	Слабый ингибитор Слабый инициатор	[40]
$\frac{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	50	735–845	0,13	Влияние практически отсутствует	[48]
$\frac{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}$	—	807–927	1–1,7	Влияние отсутствует	[38]
$\frac{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}{неопентан}$	50	721–860	0,13	Влияние практически отсутствует	[48]
$\frac{изо\text{-C}_4\text{H}_{10}}{неопентан}$	50	660	1	Не влияет Инициатор	[37]
$\frac{n\text{-гептан}}{изо\text{-октан}}$	~ 50	660–790	1	Слабый ингибитор Слабый инициатор	[54, 55]
$\frac{n\text{-октан}}{n\text{-юнан}}$	25; 48; 75	650–725	1	Влияние отсутствует	[23]

одних случаях [44] указывают на более низкую, в других – на более высокую селективность образования  $C_2H_4$  [6, 47].

Неоднозначны и результаты исследования взаимного влияния этана и  $n$ - и изобутана [37–40, 48–52]. Отмечают как инициирующее действие  $n$ - и изобутана на распад этана [48, 50, 51], так и сильное ингибиование  $n$ -бутаном распада  $C_2H_6$  [49]. Отмечают также, что малые добавки бутанов инициируют распад  $C_2H_6$  без существенного изменения распределения продуктов, а большие ( $> 25\%$ ) – ингибируют [50].

Результаты исследований закономерностей пиролиза смесей  $C_2H_6$  с более тяжелыми алканами также носят противоречивый характер. При температуре 800°C и атмосферном давлении при осуществлении процесса в условиях псевдоожижения в слое кварцевого песка добавки  $n$ -гептана и  $n$ -октана инициируют пиролиз этана [51]. Инициирующее действие усиливается с увеличением содержания  $n$ -алкана в смеси, причем  $n$ -октан является более сильным инициатором. Инициирующее действие  $n$ -алканов на распад этана увеличивается в ряду:  $n$ - $C_4H_{10} > n$ - $C_7H_{16} > n$ - $C_8H_{18}$ . Отмечено отклонение выхода основных продуктов от рассчитанного в предположении аддитивности их образования (особенно в случае добавок  $n$ -октана), которое, в частности, проявляется в повышении выходов  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  и снижении выхода водорода.

В то же время сообщают [52] об ингибиющем действии малых добавок смесей  $n$ -алканов  $C_{11}$ – $C_{14}$  на распад этана, что однако представляется маловероятным, тем более, что одновременно указывают на инициирующее действие тех же добавок на распад пропана. В обоих случаях отмечено изменение распределения продуктов, которое более сильно проявляется в смесях с пропаном.

При пиролизе бинарных смесей пропана с изобутаном и неопентаном при температуре 650–690°C и мольном отношении компонентов 0,5 и 1 установлено инициирующее действие изобутана на распад пропана, усиливающееся с увеличением содержания изобутана в смеси [37]. Пропан в незначительной степени ингибирует распад изобутана. Однако этот эффект не зависит от количества добавленного пропана. В случае пиролиза бинарных смесей неопентана с пропаном и изобутаном отмечено инициирующее действие неопентана (более сильное для смесей с пропаном).

В случае термического распада смесей различного состава пропана с изобутаном, а также эквимолярных смесей изобутана с неопентаном при более высоких температурах (700–850°C) изобутан также инициирует распад пропана, а пропан, как и этан (но в меньшей степени), оказывает ингибирующее действие на пиролиз изобутана [48]. При этом распределение продуктов отличается от аддитивного. В эквимолярных смесях изобутана с неопентаном взаимное влияние углеводородов на скорость и направление распада практически не проявляется.

Для пиролиза смесей  $n$ - и изобутана в широком интервале температур характерно незначительное инициирующее действие изобутана: 650–690°C [37], 640–790°C [53], 575–850°C [40].  $n$ -Бутан оказывает слабый ингибирующий эффект. При этом наблюдаемое распределение продуктов отличается от рассчитанного в предположении аддитивности их образования. Так, при пиролизе эквимолярной смеси  $n$ - и изобутана при 660°C скорость распада изобутана снижается, а  $n$ -бутана увеличивается, соответственно в 1,1 и 1,4 раза [37]. С повышением температуры в интервале 575–850°C эффект взаимного влияния усиливается [40]. В то же время отмечают, что в эквимолярных смесях  $n$ - и изобутана взаимное влияние бутанов на скорость и направление распада при 700–850°C практически не проявляется [48].

Незначительное взаимное влияние на скорость распада отмечено в случае пиролиза (600–790°C) смеси  $n$ -гептана и изооктана по составу близкой к эквимолярной.  $n$ -Гептан в незначительной степени замедляет распад изооктана, который, в свою очередь, также незначительно ускоряет пиролиз  $n$ -гептана. При этом в области низких конверсий распределение продуктов следует принципу аддитивности, а при глубоких – несколько отклоняется от него [54, 55]. Вообще не обнаружено изменения в распределении

продуктов и конверсии при пиролизе смесей *n*-нонана и *n*-октана при температурах 650–725°C [23].

Таким образом, при пиролизе смесей алканов взаимное влияние углеводородов на скорость и направление распада проявляется слабо и характер этого влияния определяется условиями осуществления процесса (температура, давление, состав смеси). Для наглядности рассмотренные выше данные сведены в табл. 1, в которой указаны условия проведения эксперимента.

#### V. ПИРОЛИЗ АЛКАНОВ И ЦИКЛОАЛКАНОВ

Немногочисленные исследования закономерностей пиролиза алканов в смесях с циклоалканами однозначно свидетельствуют об инициирующем действии алканов на распад циклоалканов.

Так, этан и *n*-пентан инициируют распад циклопентана при 800–870°C, причем *n*-пентан оказывает более сильное инициирующее действие [56].

При пиролизе циклогексана в присутствии этана, пропана [57, 58] и *n*-гексана [59] (725–900°C) инициирующее действие алканов наиболее сильно проявляется в смесях с небольшим содержанием циклогексана (10–15%). С увеличением содержания циклогексана в смеси резко снижается конверсия алканов. В частности, степень превращения этана снижается до минимального значения уже в смесях, содержащих 10–15 об. % циклогексана.

Пропан и *n*-гексан оказывают примерно одинаковое инициирующее действие на распад циклогексана. Менее сильным инициатором является этан. Во всех случаях наблюдается существенное отклонение выхода основных продуктов от рассчитанного в предположении аддитивности. Особенно сильно это проявляется для водорода, метана, этилена и пропилена.

Инициирующее действие на распад циклогексана оказывают также *n*-гептан и изооктан в широком интервале температур (600–850°C) [54, 55]. По сравнению с изооктаном, ускоряющее действие которого на распад циклогексана при температурах 600–790°C незначительно, *n*-гептан является сильным инициатором процесса пиролиза циклогексана [54]. Отмечено существенное отклонение выходов основных продуктов пиролиза смесей от аддитивного в области глубоких конверсий [55]. В случае низких конверсий выходы продуктов пиролиза смесей *n*-гептана с циклогексаном и изооктана с циклогексаном можно рассчитывать в предположении аддитивности.

Аналогично *n*-гептан инициирует распад метилциклогексана (680°C), причем последний оказывает незначительное ингибирующее действие на разложение *n*-гептана [60].

Эффект ингибирования—инициирования отмечен также при исследовании пиролиза смесей декалина с *n*-деканом при 685–760°C [61] и с *n*-додеканом при 480–525°C [62]. В случае смесей декалина с *n*-деканом более отчетливо проявляется эффект инициирования, в то время как при сопиролизе декалина с *n*-додеканом более выраженным является ингибирующее действие декалина. При этом отмечают отклонение распределения продуктов термического распада углеводородов в смеси от аддитивного [62].

#### VI. ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В литературе практически отсутствуют данные о влиянии ароматических углеводородов на распад углеводородов других классов<sup>1</sup>. Отмечено лишь ингибирующее действие полициклических ароматических углеводородов – нафталина и фенантрена,

<sup>1</sup> Толуольная и ксилюльная методики исследования термического распада в условиях ингибирования радикального процесса в настоящем обзоре не рассматриваются.

на распад  $\alpha$ -гексадекана и декалина при совместном пиролизе бинарных смесей циклоалканов и ароматических углеводородов в интервале температур 800–900°C [63]. При этом показано, что ингибирующее действие ароматических углеводородов сильнее проявляется в случае пиролиза декалина, чем  $\alpha$ -гексадекана.

Легкие алканы (метан, этан, пропан, бутан) инициируют распад толуола при 800–1200°C [64]. При этом в присутствии  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и бутанов, генерирующих метильные радикалы, увеличивается выход этилбензола и стиrola; этан в меньшей степени влияет на выход этилбензола, однако, способствует повышению выхода  $\alpha$ -пропилбензола.

Инициирующее действие гексена-1 на распад толуола имеет место при температурах 630–720°C [30]. Также отмечено инициирование распада бензола толуолом.

## VII. МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ – ИНИЦИРОВАНИЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Теория радикально-цепного распада  $\alpha$ -алканов, развитая в начале 30-х гг. Райсом [65, 66] и уточненная им с Коссяковым [67], успешно применена к описанию термических превращений углеводородов других классов, в частности, алкенов [68], циклоалканов [57, 69], ароматических углеводородов [70].

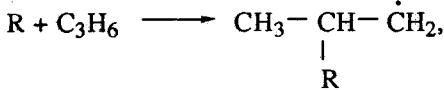
Радикально-цепной механизм включает три стадии: стадию зарождения цепи за счет разрыва наиболее слабой связи молекулы углеводорода, продолжения цепи и стадию обрыва в результате реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов, ведущих цепь. Стадия продолжения (или развития) цепи включает реакции радикалов, ведущих цепь ( $\beta$ -радикалов), с молекулой исходного углеводорода (отрыв атома Н или присоединение по двойной связи), а также  $\beta$ -распад и изомеризацию образующихся тяжелых радикалов ( $\mu$ -радикалов).

Эта концепция положена в основу формальной кинетики процесса пиролиза [71]. Особо важную роль здесь играют реакции, приводящие к образованию и исчезновению  $\beta$ -радикалов, которые ответственны за выход основных продуктов. При осуществлении процесса в присутствии добавок других соединений, последние также вовлекаются в реакции с  $\beta$ -радикалами. Кроме того,  $\beta$ -радикалы взаимодействуют с продуктами пиролиза, что становится важным при глубоких конверсиях. Скорость протекания этих процессов и вероятность регенерирования  $\beta$ -радикалов отражается как на распределении продуктов, так и на скорости суммарного процесса.

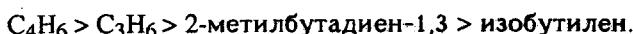
### 1. Ранние представления о механизме ингибирования

#### а) Присоединение $\beta$ -радикалов к двойной связи

Эффект торможения термического распада  $\alpha$ -алканов образующимися продуктами, а также добавками алкенов впервые установлен Динцесом и Фростом [72]. Согласно [73], в процессе пиролиза  $\alpha$ -алкана  $\beta$ -радикалы присоединяются к двойной связи алкена с образованием неактивных радикалов, например:



что приводит к обрыву цепей и снижению скорости распада алкана. Эти представления использованы для объяснения влияния ряда ненасыщенных углеводородов (пропилена, 2-метилбутадиена-1,3, изобутилена, бутадиена-1,3, бутилена, дизобутилена) на распад изооктана [1]. По эффективности ингибирующего действия исследованные ненасыщенные углеводороды располагаются в следующий ряд:



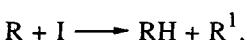
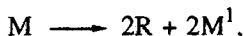
Бутен и дизобутилен неингибируют процесс распада изооктана, вследствие того, что не образуют неактивных радикалов при взаимодействии с  $\beta$ -радикалами. Присоединение метильных радикалов к 2-метилбутадиену-1,3 не приводит к образованию устойчивых неактивных радикалов, поэтому его ингибирующее действие слабее, чем действие пропилена и бутадиена-1,3. Изобутилен, имеющий только одну двойную связь в молекуле, является более слабым ингибитором, чем 2-метилбутадиен-1,3. Что касается этильного радикала, то, как правило, присоединение его по месту двойной связи ингибитора не приводит к образованию устойчивого неактивного радикала, поэтому в механизме ингибирования реакции с участием этильного радикала не рассматриваются (реакции присоединения атомов Н не учитывались).

### б) Образование малоактивных аллильных радикалов в реакциях отрыва H атомов

В работах Степуховича с соавт. [3, 74], Лейдлера с соавт. [4], в ранних работах Никлауса с соавт. [16] и ряда других авторов [4, 75–77] рассматривается механизм ингибирования распада алканов некоторыми алкенами ( $C_3H_6$ , изо- $C_4H_8$ ), основанный на протекании реакции отрыва атомов водорода от ингибитора активными радикалами, ведущими цепь, с образованием радикалов аллильного типа, не участвующих в реакциях продолжения цепи, например:



Правда, в последних работах Степуховича предложена кинетическая схема распада алканов, заторможенных добавками ингибиторов ( $C_3H_6$ ), включающая реакции продолжения цепи с участием аллильного радикала [19]:



где  $M$  и  $M^1$  – соответственно молекула алкана и алкена;  $R$  и  $R^1$  – соответственно алкильный и аллильный радикал;  $I$  – молекула ингибитора.

Ингибирование осуществляется за счет снижения скорости протекания реакций развития цепи с участием менее активных аллильных радикалов.

## 2. Механизм ингибирования—инициирования при пиролизе смесей углеводородов

### а) Ингибирование—инициирование при совместном пиролизе алканов с низкомолекулярными алкенами

Недостатком представленных выше схем является отсутствие данных, характеризующих в условиях совместного пиролиза кинетику распада самого ингибитора.

Это связано с тем, что, как правило, ингибитор или продукты его распада не отличаются от продуктов распада самих алканов. Поэтому только использование специальных методов исследования дает возможность проследить за распадом ин-

гибатора при пиролизе смесей. Наиболее подходящим для этого случая является метод введения меченого ингибитора.

Детальные исследования закономерностей пиролиза этана и пропана с добавками пропилена, меченного радиоактивным углеродом  $^{14}\text{C}$  [6, 9, 78], позволили проследить пути превращения пропилена при пиролизе в смесях и оценить влияние алкана на скорость и направление его распада. Установлено, что алкан оказывает инициирующее действие на процесс превращения пропилена, которое усиливается с увеличением концентрации алкана в смеси (рис. 1). Таким образом, можно говорить о явлении

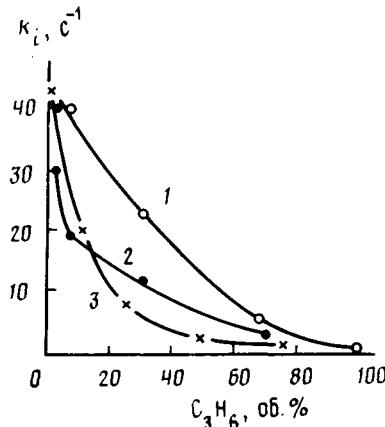
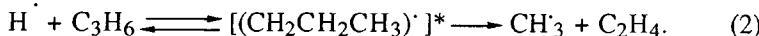


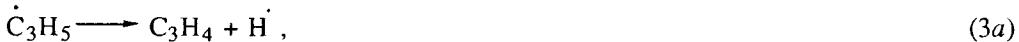
Рис. 1. Изменение константы скорости распада пропилена (1,3) и образования этилена (2,3) с изменением состава исходной смеси при 850°C; 1, 2 — смесь пропана с пропиленом [9], 3 — смесь этана с пропиленом [6]

одновременного ингибирования — инициирования в процессе пиролиза алканов с пропиленом. Для описания этого явления предложен механизм, заключающийся в замене (с участием пропилена) наиболее активных в реакции продолжения цепи атомов водорода менее активными метильными радикалами, которая осуществляется через последовательные стадии присоединения атома Н к пропилену с образованием колебательно-возбужденного пропильного радикала и его дальнейшего распада



Это приводит, с одной стороны, к ингибированию пропиленом распада алканов, а с другой стороны, к инициированию превращения пропилена за счет атомов водорода, генерируемых при распаде алкана.

При исследовании пиролиза этана с добавками пропилена, меченного  $^{14}\text{C}$  у среднего атома углерода ( $\text{H}_2\text{C}—^{14}\text{CH}-\text{CH}_3$ ), по данным распределения радиоактивности в продуктах пиролиза установлено, что до 95% пропилена расходуется на образование этилена [6] и только 5% идет на образование других продуктов:

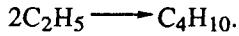
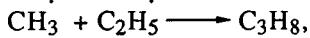
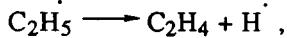


$$\text{R} = \text{H}^{\cdot}, \text{CH}_3^{\cdot}.$$

В случае пиролиза смесей пропана с радиоактивным пропиленом селективность образования  $\text{C}_2\text{H}_4$  ниже, и уменьшается с увеличением концентрации пропилена в исходной смеси, а селективность образования остальных продуктов возрастает. Так, при температуре 850°C и степени превращения радиоактивного пропилена около 40%

селективность образования радиоактивного этилена составляет 70, 65, 52 и 22,5% при содержании в исходной смеси пропилена 1,77, 6,41, 30,78 и 68,18 об. %, соответственно [9]. Из этого следует, что в данном случае реакция (2) не является единственным направлением превращения пропилена. Действительно, если при пиролизе смесей этана с пропиленом скорость суммарного распада радиоактивного пропилена практически совпадает со скоростью накопления радиоактивного этилена, то при пиролизе смесей пропана с пропиленом скорость суммарного распада радиоактивного пропилена существенно выше скорости образования радиоактивного этилена (см. рис. 1).

Поэтому при описании распада этана в присутствии небольших добавок пропилена (до 10 об. %) можно учитывать только один путь превращения пропилена по реакции (2):



В случае пиролиза пропана даже с небольшими добавками пропилена кроме реакции (2) необходимо учитывать и другие направления распада  $C_3H_6$ , из которых при высоких температурах ( $> 800^{\circ}\text{C}$ ) основным является путь, приводящий к образованию ацетилена и углеводородов  $C_3H_4$  (реакции (1), (3)):

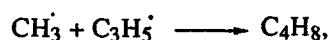
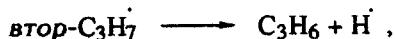
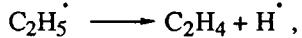
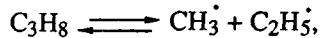


Таблица 2

Соотношение водорода и метана, а также скоростей исчезновения пропилена с участием атомов Н ( $k_2$ ) и метильных радикалов ( $k_{16}$ ) при пиролизе смесей пропана с пропиленом (850°C)

Содержание $C_3H_6$ в исходной смеси, об. %	$[H_2]/[CH_4]$	$k_2[H]/k_{16}[CH_3]$
1,77	1,0	1,5
6,41	1,0	1,0
30,78	0,8	1,0
68,18	0,5	0,8

Достаточно выраженный вклад реакции (1) при пиролизе смесей пропана с пропиленом обусловлен более высокой текущей концентрацией радикалов  $CH_3$ , реакция присоединения которых к пропилену при высоких температурах практически не протекает [79]. При пиролизе этана концентрация метильных радикалов, образующихся только на стадии зарождения, невысока и соответственно вклад реакции (1б) не существует.

Согласно приведенной схеме константа скорости суммарного распада пропилена описывается уравнением:

$$k_{C_3H_6} = k_2[H] + k_{1a}[H] + k_{1\sigma}[CH_3]. \quad (I)$$

Поскольку  $k_2 \gg k_{1a}$ , можно допустить, что

$$k_{C_3H_6} = k_2[H] + k_{1\sigma}[CH_3]. \quad (II)$$

Первое слагаемое уравнения (II) есть не что иное как удельная скорость образования этилена из пропилена, которая рассчитывается по данным, зная распределения радиоактивности в этилене и пропилене. Для пиролиза пропана с добавкой  $C_3H_6$  1,77 об. % отношение  $k_2[H]/k_{16}[CH_3]$  составляет 1,5 при 850°C [9]. Таким образом, в смесях с небольшим содержанием пропилена скорость его взаимодействия с атомами Н по крайней мере в 1,5 раза выше, чем с метильными радикалами. С увеличением концентрации пропилена это отношение уменьшается (табл. 2). Следовательно, с изменением состава исходной смеси изменяется соотношение концентраций атомов Н и метильных радикалов, причем с ростом концентрации пропилена увеличивается текущая концентрация метильных радикалов и вклад реакции (1б) становится более заметным.

Относительное увеличение концентрации радикалов  $CH_3$  сказывается также и на отношении водорода и метана в продуктах пиролиза (табл. 2).

Таким образом, эффективность ингибирующего действия пропилена также обусловлена реакцией (2), поскольку  $k_2 \gg k_1$ . Кроме того, в отличие от реакции (1) превращение  $C_3H_6$  по реакции (2) приводит к замене Н на менее активные метильные радикалы.

С увеличением концентрации пропилена в исходной смеси с пропаном текущая концентрация атомов Н снижается (рис. 2) [9]. При этом практически пропорционально снижается и скорость суммарного распада пропана (рис. 3).

При пиролизе в смеси с *n*-бутаном пропилен также превращается по реакциям (1) и (2). И в этом случае ингибирующее действие пропилена обусловлено в основном реакцией (2). В результате в смеси снижается текущая концентрация радикалов, ведущих цепь и, следовательно, с меньшей скоростью идет развитие цепей с участием самого *n*-бутана.

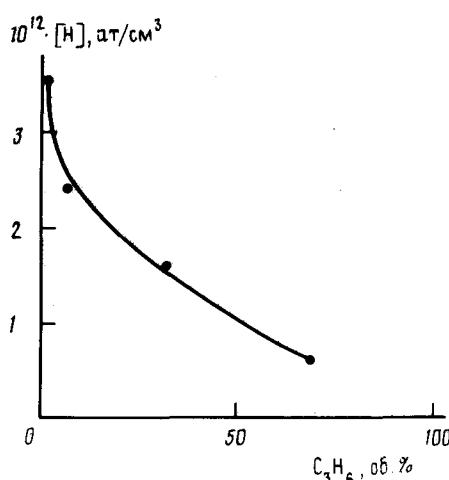


Рис. 2.

Изменение концентрации атомов водорода в зоне пиролиза смесей пропана с пропиленом с изменением состава исходной смеси при температуре 850°C

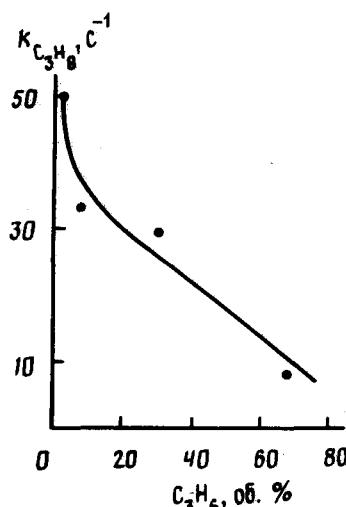


Рис. 3

Снижение константы я скорости распада пропана с увеличением содержания пропилена в исходной смеси при температуре 850°C

Ингибирующее действие пропилена на распад алканов уменьшается при переходе от этана к пропану и *n*-бутану (рис. 4). Это связано с возрастанием вклада реакций, протекающих с участием метильных радикалов, которые образуются при пиролизе пропана и *n*-бутана как на стадии зарождения, так и на стадии продолжения цепи.

При пиролизе этана, пропана и бутана текущая концентрация атомов водорода примерно одинакова [80] (рис. 5). Концентрацию метильных радикалов можно оценить

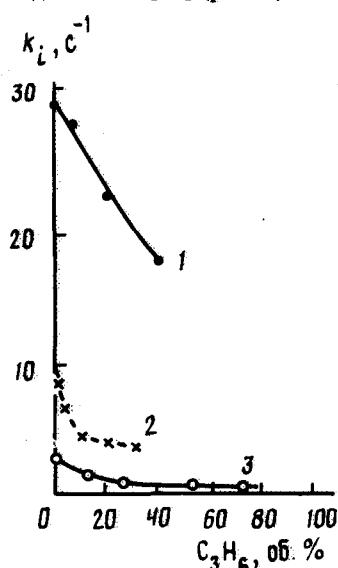


Рис. 4

Зависимость константы скорости распада алканов ( $k_i$ ) от концентрации C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> в смеси: 1 – k<sub>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></sub>, 2 – k<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>, 3 – k<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub>, температура 800°C

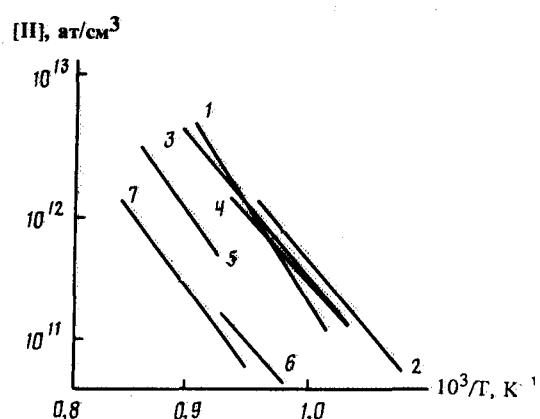


Рис. 5

Температурная зависимость концентрации атомов водорода в зоне пиролиза этана (1), *n*-гексана (2), пропана (3), *n*-бутана (4), бутадиена-1,3 (5), пентадиена-1,3 (6), пропилена (7) при общем давлении 100 мм рт.ст.

по скорости накопления метана. Так, при пиролизе этана скорость образования водорода более чем на порядок превышает скорость образования метана [31]. При пиролизе пропана эти скорости примерно одинаковы [9], а при пиролизе *n*-бутана метан образуется примерно в 1,5 раза быстрее, чем водород [11]. Поэтому при пиролизе пропана и *n*-бутана вклад реакций продолжения цепи с участием метильных радикалов становится более выраженным.

Кроме того, следует отметить, что согласно предложенному механизму, степень ингибирующего действия добавки определяется соотношением скоростей взаимодействия атомов Н с алканом и ингибитором. Константа скорости взаимодействия

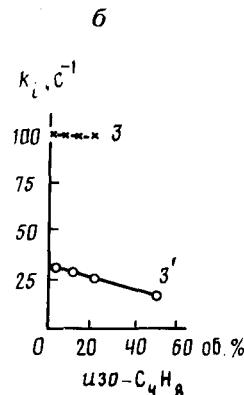
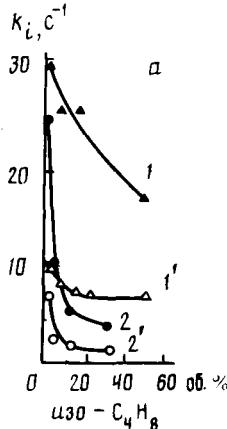


Рис. 6

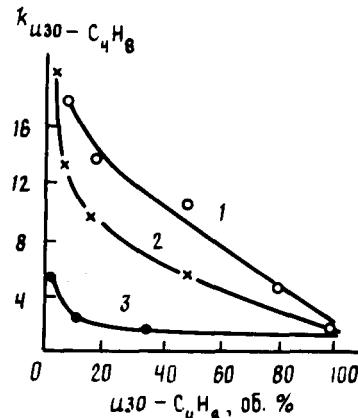


Рис. 7

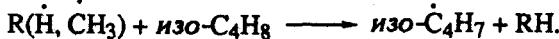
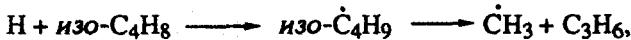
Рис. 6. Зависимость суммарной константы скорости распада алкана ( $k_i$ ) от концентрации изобутилена в исходной смеси с пропаном (1, 1') и этаном (2, 2') (а), *n*-бутаном (3, 3') (б), при температуре 850 и 800°C соответственно

Рис. 7. Константа скорости распада изо- $C_4H_8$  в смесях с *n*-бутаном (1), пропаном (2) и этаном (3) при температуре 800°C

атомов Н с исследованными алканами возрастает при переходе от этана к *n*-бутану [81]. Это приводит к повышению вклада реакций с участием алкана в ряду:  $C_2H_6 < C_3H_8 < n-C_4H_{10}$  и, следовательно, к снижению ингибирующего действия пропилена в этом ряду алканов.

Более высокой суммарной концентрацией радикалов, ведущих цепь, объясняется и более сильное инициирующее действие пропана по сравнению с этаном на распад пропилена (см. рис. 1). К сожалению, из-за отсутствия данных о пиролизе смесей *n*-бутана с радиоактивным пропиленом, судить о степени инициирующего действия первого на распад второго пока не представляется возможным.

При пиролизе смесей этана, пропана и *n*-бутана с изобутиленом взаимное влияние углеводородов на скорость их распада также связано с конкуренцией реакций:

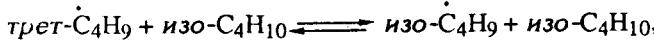
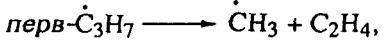
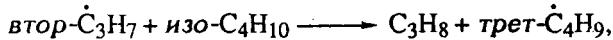
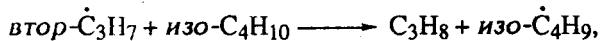
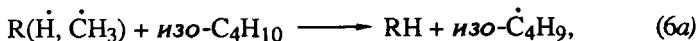


Как и пропилен, изобутилен оказывает более сильное ингибирующее действие на распад этана (рис. 6), а наиболее сильным инициатором распада изобутилена является *n*-бутан (рис. 7). Однако пропилен является более сильным ингибитором распада алканов  $C_2-C_4$ , чем изобутилен (рис. 4 и 6). Последнее, по-видимому, обусловлено бо-

лее высоким значением константы скорости реакции присоединения атомов Н к пропилену.

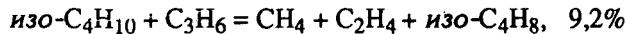
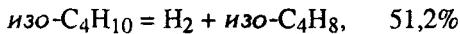
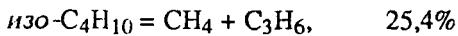
Принципиально к такому же механизму инициирования—ингибиравания пришел Никлаус с соавт. [22], опираясь на литературные данные, а также результаты своих кинетических исследований пиролиза этана, изобутана и 2,2-диметилбутана в присутствии алканов (этилен, пропилен, изобутилен, транс-бутен-2 и двух изопентенов, включая 2-метилбутен-2). Однако эти авторы считают, что реакция присоединения атомов Н к двойной связи ингибитора ответственна за распределение продуктов, а ингибирующее действие обусловлено отрывом атомов Н от алкена.

*изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>* ————— зарождение радикалов,



Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации и диспропорционирования радикалов CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, *втор-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>*.

Для смесей пропилена с изобутаном (при [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]/[изо-С<sub>4</sub>H<sub>10</sub>] = 0,10) оценен вклад приведенных ниже брутто-реакций в образование основных продуктов при 470°C:



Этот механизм отличается от рассмотренного выше тем, что основным направлением превращения алкильных радикалов, образующихся в реакциях присоединения атомов Н к двойной связи ингибитора, является отрыв атома Н от молекулы исходного алкана. В результате ингибитор превращается в соответствующий алкан (брутто-реакция (7)). Однако с использованием радиоактивных добавок убедительно показано, что в смесях с алканами пропилен практически не участвует в образовании пропана. Такое различие, по-видимому, обусловлено разными температурами пиролиза: 450–550 и 750–900°C, соответственно.

Механизм высокотемпературного пиролиза отличается от пиролиза при более низких температурах тем, что в реакциях продолжения цепи участвуют практически только метильные радикалы и атомы Н. Другие алкильные радикалы в основном распадаются. При температурах ниже 600°C для алкильных радикалов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> характерны не только реакции распада, но и отрыва атомов Н от молекулы исходного алкена.

### 6) Специфика ингибирующего действия высших алканов на термический распад алканов

В отличие от смесей алканов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> с пропиленом при термическом распаде смесей высших *n*-алканов и алканов термически менее стабильным является алкан, что обусловлено наличием в молекуле ослабленной С—С-связи в β-положении к двойной связи. Методом низкотемпературной матричной ИК-спектроскопии установлено [82, 83], что в условиях пиролиза стадия инициирования процесса распада алканов-1 C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> протекает по радикальному механизму с образованием аллильного радикала и соответствующего алкильного, дающего начало развитию радикально-цепного процесса. Предполагают, что при пиролизе смесей алкан должен инициировать распад алкана

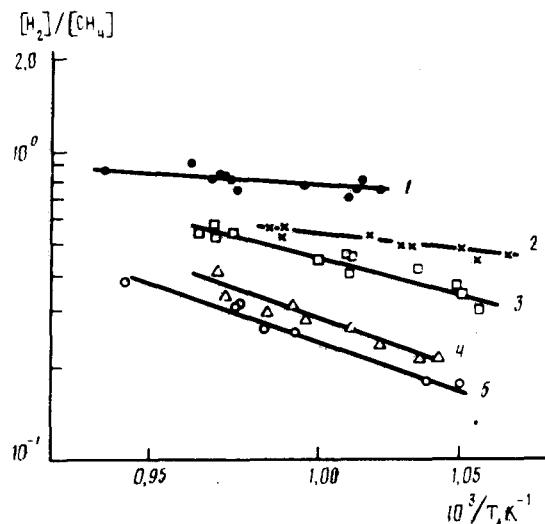
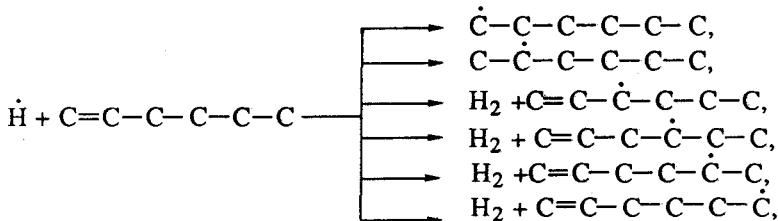


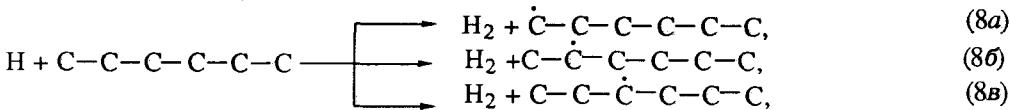
Рис. 8. Температурная зависимость отношения H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в продуктах пиролиза гексана (1), гексена-1 (5) и смесей гексана с 10% гексена-1 (2), 25% гексена-1 (3), 75% гексена-1 (4)

[84]. В то же время в работах [23, 27, 28] показано, что алкан оказывает ингибирующее действие на распад алкана, а алкан инициирует процесс разложения алкена. Однако взаимное влияние проявляется слабо. Это связано с тем, что алкан, с одной стороны, выступает как инициатор радикально-цепного распада *n*-алкана, а с другой – как ингибитор стадии развития цепей, поскольку при его пиролизе ниже концентрация радикалов, ведущих цепь. Так, при 700–800°C текущая концентрация атомов водорода примерно в 2 раза выше в случае распада *n*-гексана, чем гексена-1, при сравнимой концентрации метильных радикалов [85]. При пиролизе смесей *n*-гексана и гексена-1 с увеличением концентрации гексена-1 снижается отношение [H<sub>2</sub>]/[CH<sub>4</sub>] [28] (рис. 8), что свидетельствует о снижении относительной концентрации атомов Н в реакционной смеси. Из этого следует, что инициирующее действие алканов обусловлено, в основном, увеличением скорости присоединения генерируемых при распаде *n*-алкана атомов Н по двойной связи алкена, а также скорости реакции отрыва Н-

атома, например в случае гексена-1:



В результате снижается скорость реакций развития цепи самого алкана (реакция (8))



Как известно, константа скорости реакции зарождения цепей с участием алкена ( $k_{\text{C}_n\text{H}_{2n}}$ ) выше, чем алкана ( $k_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}}$ ). Однако различие между ними не существенно. Поэтому при сопиролизе скорость зарождения радикалов определяется, в основном, концентрацией углеводородов в исходной смеси. В случае смесей с высоким содержанием алкена, когда заведомо  $k_{\text{C}_n\text{H}_{2n}}[\text{C}_n\text{H}_{2n}] > k_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}}[\text{C}_n\text{H}_{2n+2}]$ , ответственным за зарождение радикалов является алкен, и можно ожидать ускорения им распада  $n$ -алкана. Но этого не происходит из-за низкой концентрации  $n$ -алкана и более высоких значений констант скорости реакций продолжения цепи с участием алкена-1. В то же время при пиролизе таких смесей практически не увеличивается суммарная концентрация радикалов, ведущих цепь, за что ответственен  $n$ -алкан. Поэтому не проявляется инициирующее действие  $n$ -алкана на распад алкена-1.

При пиролизе смесей с низким содержанием алкена-1, когда скорость зарождения радикалов с участием алкана по крайней мере соизмерима со скоростью их зарождения из алкена-1, имеет место инициирование  $n$ -алканом распада алкена-1, причем этот эффект проявляется тем отчетливее, чем ниже концентрация алкена-1. Для этих смесей характерна более высокая текущая концентрация атомов Н, ведущих цепь, чем для алкена-1.

Таким образом, в случае пиролиза смесей высших алканов с алкенами-1 механизм взаимного влияния также определяется, в основном, конкуренцией реакций продолжения цепи с участием атомов водорода. Но, в отличие от смесей с пропиленом, в схеме распада необходимо учитывать также стадию зарождения радикалов с участием алкена-1. Поскольку константы скорости зарождения радикалов при распаде  $n$ -алкана и алкена-1, а также концентрация атомов Н отличаются несущественно, взаимное влияние этих углеводородов на скорость и направление распада в смесях проявляется менее отчетливо и в большей степени зависит от состава смеси и температуры пиролиза.

#### в) Ингибиование-инициирование при пиролизе бинарных смесей углеводородов других классов

Различием текущих концентраций радикалов, ведущих цепь, легко объясняется взаимное влияние на скорость и направление распада углеводородов при совместном пиролизе, а также кажущаяся противоречивость экспериментальных данных, наблюдающаяся, как правило, в случае слабо выраженного эффекта ингибиования-инициирования [86].

В работе [80] показано, что нет сколько-нибудь заметного различия в концентрации атомов водорода, образующихся при пиролизе  $n$ -алканов  $\text{C}_5-\text{C}_{15}$ . Правда, при отно-

Таблица 3

Концентрация радикалов (моль/л) при пиролизе углеводородов и их эквимолярных смесей (660°C) [37]

Исходное сырье	$[H] \cdot 10^{11}$	$[CH_3] \cdot 10^9$	$[C_2H_5] \cdot 10^{10}$
Пропан	2,4	3,2	1,1
Изобутан	3,4	5,1	—
Неопентан	1,4	6,3	1,9
Пропан + неопентан	7,3	8,4	1,1
Изобутан + неопентан	4,6	9,1	—

сительно низких температурах отмечено слабое увеличение текущей концентрации атомов H от длины цепи для алканов  $C_3-C_6$  (см. рис. 5). В то же время при температурах  $> 800^\circ\text{C}$  самая высокая концентрация атомов водорода реализуется при пиролизе этана. Поэтому при относительно низких температурах  $\alpha$ -алканы оказывают инициирующее действие на распад этана, которое исчезает при высоких температурах [49]. Инициирующее действие этана на распад  $\alpha$ -алканов при высоких температурах может проявляться только в смесях с высокой концентрацией этана, поскольку только в этом случае в смеси возможна реализация более высокой концентрации атомов H, чем при пиролизе индивидуального  $\alpha$ -алкана. Таким образом, изменение состава исходной смеси алканов и температуры проведения пиролиза приводит к инверсии эффекта взаимного влияния.

Термическая стабильность компонентов смеси не играет существенной роли. Об этом свидетельствуют данные пиролиза пяти бинарных эквимолярных смесей на основе этана, пропана,  $\alpha$ - и изобутана, неопентана при температуре 650–690°C [37]. Оказывается, что неопентан ускоряет распад как термически менее стабильного изобутана, так и термически более стабильного пропана. При этом скорость распада самого неопентана в смесях практически не изменяется. Авторы этой работы также пришли к заключению, что инициирующее действие углеводорода при пиролизе в смеси связано с изменением концентрации радикалов, ведущих цепь, за счет партнера (см. табл. 3).

Как видно из табл. 3,  $[R]_{C_3H_8} < [R]_{neop-C_5H_{12}}$  и  $[R]_{iso-C_4H_{10}} < [R]_{neop-C_5H_{12}}$ . Но концентрация радикалов, ведущих цепь, выше в случае пиролиза смесей этих углеводородов с неопентаном. Поэтому при пиролизе смесей с большей скоростью протекают реакции развития цепи за счет радикалов, генерируемых при распаде неопентана. Поскольку  $[R]_{iso-C_4H_{10}} > [R]_{C_3H_8}$  и  $[R]_{cm}/[R]_{iso-C_4H_{10}} < [R]_{cm}/[R]_{C_3H_8}$ , инициирующее действие неопентана на распад пропана сильнее, чем на распад изобутана.

Этан, так же как и пропилен, но в меньшей степени, ингибирует пиролиз изобутана [48]. И в том, и в другом случае механизм ингибирования описывается конкурирующими реакциями развития цепи с участием, в основном, атомов водорода. В случае смесей изобутана с  $C_2H_6$  это реакции:

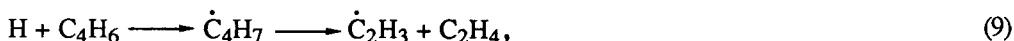


и в случае изобутана с пропиленом – реакции (2), (6a,b). Степень ингибирующего действия определяется соотношением концентрации атомов водорода, образующихся при распаде этана и пропилена. Поскольку  $[H]_{C_3H_6} \ll [H]_{iso-C_4H_{10}} > [H]_{C_2H_6}$ , скорость протекания реакции (6) при пиролизе смесей ниже, чем при распаде чистого изобутана.

Более слабый ингибирующий эффект этана по сравнению с пропиленом связан с тем, что  $[H]_{C_2H_6} \gg [H]_{C_3H_6}$  и, следовательно,  $[H]_{cm}/[H]_{C_2H_6} \ll [H]_{cm}/[H]_{C_3H_6}$ .

В смесях с другими партнерами, например, циклогексаном<sup>2</sup>, этан также как и гексен-1, оказывает инициирующее действие [57, 87], что обусловлено другими соотношениями текущих концентраций атомов  $[H] : [H]_{C_2H_6} \gg [H]_{цикло-C_6H_{12}} < [H]_{C_6H_{12}}$  [80, 85].

Также бутадиен-1,3 в зависимости от партнера выступает то как ингибитор, то как инициатор распада. При пиролизе в смеси с пропиленом бутадиен-1,3 оказывает инициирующее действие [88]. В то же время бутадиен-1,3 ингибирует распад этана [31]. Механизм ингибирования-инициирования при пиролизе этих смесей определяется в первом случае конкуренцией реакций (2) и (9):



а во втором – реакций (5) и (9). Но в первом случае  $[H]_{C_3H_6} < [H]_{C_4H_6}$ , а во втором  $[H]_{C_2H_6} > [H]_{C_4H_6}$ . Поэтому реакция (9) в смесях с пропиленом протекает медленнее, а в смесях с этаном – быстрее, чем при пиролизе индивидуального бутадиена-1,3.

Механизм инициирующего действия аллена на термический распад углеводородов различных классов, описанный [34–36] бимолекулярной реакцией (10):



облегчающей стадию инициирования, не представляется однозначным. Использование только небольших добавок аллена (0,2–1,5%) и отсутствие данных о влиянии партнера на скорость и направление распада самого аллена не дают полной картины взаимного влияния этих углеводородов при пиролизе в смесях.

Образующийся по реакции (10) аллильный радикал, являясь сам достаточно активным при относительно низких температурах в реакциях развития цепи [90], в условиях пиролиза при относительно высоких температурах в основном распадается, генерируя атом Н и исходный аллен. Поэтому можно предположить, что аллен не просто инициирует стадию зарождения радикалов, а является добавкой, как бы разветвляющей радикально-цепной процесс распада партнера, сопровождающийся увеличением текущей концентрации радикалов, ведущих цепь.

### VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный выше обширный материал по пиролизу смесей углеводородов различных классов наиболее адекватно интерпретируется на основе представлений о роли компонентов смеси в генерировании атомов водорода (и метильных радикалов), текущая концентрация которых лимитирует скорость реакций продолжения цепи. Этот механизм не только хорошо описывает закономерности пиролиза смесей углеводородов различных классов, но также позволяет объяснить эффективность и направление действия одного углеводорода на распад другого в зависимости от его химического строения и условий процесса. Он также объясняет неаддитивность образования продуктов при пиролизе смесей. Так, особенно заметное отклонение от аддитивности, наблюдаемое в случае пиролиза алканов с добавками пропилена и изобутилена, обусловлено протекающей с высокой скоростью реакцией присоединения атомов водорода к алкену, концентрация которых выше, чем при пиролизе индивидуального алкена. В этих условиях пропилен распадается, в основном, на метан и этилен, а направление, связанное с образованием углеводородов  $C_3H_4$  и  $C_2H_2$ , практически полностью подавляется.

<sup>2</sup> Радикально-цепной характер пиролиза циклогексана с образованием на стадии инициирования аллильного и метильного радикалов доказан в работах [83, 88] методом низкотемпературной матричной ИК-спектроскопии, а также радиоактивных добавок [89].

Даже в случае пиролиза смесей высших *n*-алканов и алkenov-1, когда взаимное влияние углеводородов на скорость распада незначительно, наблюдается отклонение выхода продуктов от аддитивного. Это связано с большей скоростью протекания реакций алkenov-1 с участием радикалов, генерируемых при распаде алкана, в основном также присоединения атомов Н по месту двойной связи. Поскольку с увеличением длины цепи углеводорода селективность образования продуктов снижается, в этом случае трудно выделить ключевое направление распада алкена-1 и, следовательно, заметно изменить селективность образования продуктов в смеси.

Таким образом, при пиролизе смесей взаимное влияние одного углеводорода на термический распад другого осуществляется по единому механизму, основанному на конкуренции реакций продолжения цепи с участием углеводородов-партнеров, скорость которых лимитируется текущей концентрацией радикалов, ведущих цепь. Один и тот же углеводород при сопиролизе может выступать в одних случаях как инициатор, а в других – как ингибитор процесса. Основной характеристикой углеводорода как ингибитора является его более низкая, чем у партнера текущая концентрация радикалов, ведущих цепь, генерируемых в процессе пиролиза. Явление ингибирования – инициирования радикально-цепного процесса пиролиза смесей обусловлено изменением текущей концентрации радикалов, ведущих цепь, по сравнению с таковой, реализуемой при пиролизе индивидуальных углеводородов. При этом, термическая стабильность и способность углеводорода к генерированию радикалов, неактивных в реакциях продолжения цепи (например, радикалов аллильного типа), не являются определяющими и имеют значение только как факторы, влияющие на установление определенного уровня текущей концентрации радикалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ешевская М.П. // Журн. общ. химии. 1939. Т. 9. С. 2162.
2. Stubbs F.J., Hinshelwood C. // Proc. Roy. Soc. 1950. V. A220. P. 458.
3. Степухович А.Д., Швер Э.С. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27 С. 1013.
4. Leidler K., Wojciechowski B. // Proc. Roy. Soc. 1960. V. A259. P. 257.
5. Davis H.G., Williamson K.D. // V World Petroleum Congr. N.Y., 1959. Sec. IV. P. 37.
6. Калиненко Р.А., Шевелькова Л.В., Лавровский К.П., Веденеева Л.М. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. С. 1095.
7. Калиненко Р.А., Лавровский К.П., Шевелькова Л.В. и др. // Нефтехимия. 1969. Т. 9. С. 542.
8. Nowak S., Bach G., Schroeder J. et al. // Z. Phys. Chem. 1969. B. 241. S. 249.
9. Шевелькова Л.В., Веденеева Л.М., Наметкин Н.С. // Нефтехимия. 1977. Т. 17. С. 728.
10. Bach G., Nowak S., Kalinenko R.A. et al. // Z. fur Chem. 1975. N 5. S. 165.
11. Бах Г., Новак З., Корочук С.И., Калиненко Р.А. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 1103.
12. Haraguchi T., Nacashio F., Sakai W. // ACS Sump. Ser. N 32. Industr. and Laboratory Pyrolysis. 1976. P. 99.
13. Robinson K.K., Weger E. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1971. V. 10. P. 198.
14. Зыкова Г.И., Степухович А.Д. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 1371.
15. Зыкова Г.И., Степухович А.Д., Першина Г.И. // Нефтехимия. 1971. Т. 11. С. 381.
16. Baronnei F., Martin R., Niclause M. // Compt. rend. Acad. Sci. 1972. N 20. P. 1744.
17. Исагулянц Г.В., Грейш А.А., Жоров Ю.М., Костина Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 7. С. 1556.
18. Горюховский А.В., Степухович А.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. С. 350.
19. Горюховский А.В., Степухович А.Д., Костин Е.В. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 2. С. 335.
20. Карнаухова Л.И., Степухович А.Д. // Там же. 1979. Т. 53. С. 2650.
21. Dombi A., Huhn P. // Maggas. Kim. Folyat. 1985. V. 91. P. 22, 27, 109, 113, 177.
22. Billaud F., Baronnei F., Niclause M. // Canad. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2869.
23. Shah J.T., Stuart S.B., Kunzru D. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1973. V. 12. P. 344.
24. Лавровский К.П., Калиненко Р.А., Шевелькова Л.В. // VIII Мировой нефтяной конгресс. М.: 1971, Proc. L. Appl. Sci. 1971, 1972. V. 4. P. 357.
25. Kuniugi K., Sakai T., Soma K., Sasak Y. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1969. V. 8. P. 374.
26. Степухович А.Д., Кроль И.К. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 1718.
27. Калиненко Р.А., Шевелькова Л.В., Лавровский К.П., Веденеева Л.М. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 1102.
28. Шевелькова Л.В., Веденеева Л.М., Наметкин Н.С. и др. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. С. 362.
29. Исагулянц Г.В., Грейш А.А., Костина Г.В., Жоров Ю.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1340.
30. Корзун Н.В., Магарил Р.З. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 1059.

31. Шевелькова Л.В., Веденеева Л.М., Калиненко Р.А., Лавровский К.П. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 834.
32. Шевелькова Л.В., Гусева И.Н., Веденеева Л.М. и др. // V Нефтехимический симпозиум соц. стран. Будапешт, 1984. Том обзоров. С. 62.
33. Eshevskaya M.P. // Refiner. 1940. V. 19. P. 264.
34. Магарил Р.З., Трушкова Л.В., Корзун Н.В. и др. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1980. № 8. С. 37.
35. Корзун Н.В., Трушкова Л.В. // Там же. 1985. № 7. С. 36, 70.
36. Корзун Н.В., Трушкова Л.В. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1236.
37. Murata M., Takeda N., Saito S. // J. Chem. Eng. Japan. 1974. V. 7. P. 286.
38. Davis H.G., Farrell T.J. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1973. V. 12. P. 171.
39. Froment G.F., Van de Steene B.O., Van Damme P.S. et al. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1976. V. 15. P. 495.
40. Froment G.F., Van de Steene B.O., Van de Berghe P.J., Goossens A.G. // Amer. Inst. Chem. Eng. J. 1977. V 23. P. 93.
41. Zou R., Zou J. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1986. V. 25. P. 828.
42. Zou R., Lou Q., Zhang B., et al. // Ibid. 1986. V. 25. P. 12.
43. Барабанов Н.Л., Мухина Т.Н. // Нефтехимия. 1961. № 3. С. 386.
44. Froment G.F., Van de Steene B.O., Sumedha O. // Oil and Gas J. 1979. V. 77. P. 87.
45. Minet R.G., Hammond J.D. // Ibid. 1975. V. 73. P. 80.
46. Ross L.L., Shu W.R. // Ibid. 1977. V. 75. P. 58.
47. Mol A. // Hydrocarbon Proc. 1981. V. 60. P. 129.
48. Шевелькова Л.В., Веденеева Л.М., Шишкина И.Н. и др. // Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 59.
49. Шевелькова Л.В., Гусева И.Н., Наметкин Н.С. // Там же. 1984. Т. 24. С. 214.
50. Popa L., Bolocan I., Cuiban F. // Revista De Chim. 1985. V. 36. P. 101.
51. Ефремова М.В., Кашеваров Л.А., Корнеева Т.Н., Магарил Р.З. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1978. № 1. С. 43.
52. Albu M., Dimitriu R., Cuiban F. // Revista De Chim. 1984. V. 35. N 7. P. 586.
53. Illes V. // Acta Chim. 1972. V. 72. P. 117.
54. Illes V., Plezkats I. // Ibid. 1974. V. 80. P. 247.
55. Illes V., Plezkats I., Szepesy L. // Ibid. 1974. V. 80. P. 267.
56. Калиненко Р.А., Шведова С.Г., Наметкин Н.С. // Нефтехимия. 1979. Т. 19. С. 415.
57. Шевелькова Л.В., Веденеева Л.М. // XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1975. № 2. С. 262.
58. Калиненко Р.А., Шевелькова Л.В., Титов В.Б. и др. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. С. 100.
59. Калиненко Р.А., Авдеева Е.Н., Наметкин Н.С. // Там же. 1978. Т. 18. С. 217.
60. Ченец В.В., Шепотько О.Ф., Авдеюк З.В. // Там же. 1978. Т. 18. С. 225.
61. Gunschel G., Scheller M., Schuhler C. et al. // Z. Phys. Chem. 1983. B. 264. S. 113.
62. Поп Г., Петре К., Извнуш Г., Томи П. // Нефтехимия. 1979. Т. 19. С. 535.
63. Жоров Ю.М., Волохова Г.С. // Химия и технология топлив и масел. 1980. № 8. С. 11.
64. Scott E.J.J. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1967. V. 6. P. 72.
65. Rice F.O. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 1959.
66. Rice F.O. // Ibid. 1933. V. 55. P. 3035.
67. Rice F.O., Kossiakoff A. // Ibid. 1943. V. 65. P. 590.
68. Воеводский В.В. // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 150.
69. Zdonik S.B., Green E.J., Hallee L.P. // Oil and Gas J. 1967. N 11. P. 98.
70. Szwarc M. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 403, 407.
71. Come G.M. // Chemical Kinetics. V. 24. Amsterdam–Oxford–New York: Elsevier scientific publishing Com., 1983. P. 325.
72. Динцес А.И., Фрост А.В. // Докл. АН СССР. 1934. Т. 3. С. 510.
73. Фрост А.В. // Успехи химии. 1939. Т. 8. С. 956.
74. Степухович А.Д., Биргер Б.И. // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 8.
75. Steacie E.W.R. // Atomic and Free Radical Reactions, N.Y.: Reinhold, 1954. Ch. IV.
76. Семёнов Н.Н. // О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. Гл. VII, § 5. С. 365.
77. Purcell J., Quinn C. // Nauk. 1961. V. 189. P. 656.
78. Калиненко Р.А., Шевелькова Л.В., Лавровский К.П., Веденеева Л.М. // Нефтехимия. 1968. Т. 8. С. 209.
79. Scott E.J. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1967. V. 6. P. 67.
80. Шевелькова Л.В., Веденеева Л.М., Наметкин Н.С. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 779.
81. Шевелькова Л.В., Румянцев А.Н., Веденеева Л.М. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 393.
82. Гусельников Л.Е., Волкова В.В., Циглер У. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2152.
83. Гусельников Л.Е., Волкова В.В., Шевелькова Л.В. и др. // Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 216.
84. Магарил Р.З. // Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. С. 102.
85. Shevelkova L.V., Nametkin N.S. // Symposium über Aktuel wissenschaftliche Probleme der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen. Leipzig, 1979. S. 55.

86. Shevelkova L.V., Vedeneeva L.M., Guselnikov L.E., Bach G., Zychlinski W., Zimmermann G. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1990. V. 17. P. 201.  
87. Корзун Н.В., Магарил Р.Э., Плюснина Г.Н., Семухина Т.М. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1113.  
88. Гусельников Л.Е., Шевелькова Л.В., Волкова В.В. и др. // V Нефтехимический симпозиум социалистических стран. НРБ, Бургас, 1986. С. 297.  
89. Калиненко Р.А., Шевелькова Л.В., Лавровский К.П. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 7.  
90. Bryce W., Hardiman A. // Can. J. Chem. 1962. V. 40. P. 1031.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, Москва  
Центральный институт органической химии, Германия, Лейпциг

### PYROLYSIS OF HYDROCARBONS: INHIBITION-INITIATION

*Shevel'kova L., Guselnikov L., Bach G., Zimmermann G.*

The research results on the phenomenon of interdependence of different hydrocarbons on the rate and direction of decomposition in the pyrolysis conditions have been discussed. The general concept of the inhibition-initiation mechanism basing on the competitive chain propagation reactions has been formulated. According to the latter the same hydrocarbon may stand either as inhibitor or as initiator of the decomposition. The activity of hydrocarbon has been shown to be strongly effected by the partner behavior and the present concentration of active radicals.

The bibliography contains 90 references.