

## EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM CHOVÁNÍ CYKlickÝCH UHLOVODÍKŮ PŘI PYROLÝZE

LUCIE STARKBAUMOVÁ\*

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-  
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
lucie.starkbaumova@vscht.cz

Došlo 12.12.05, přijato 19.1.06.

Klíčová slova: laboratorní pyrolýza, cyklické uhlovodíky,  
primární produkty

### Obsah

1. Úvod
2. Pyrolýza cyklických uhlovodíků
3. Laboratorní výzkum chování cyklických uhlovodíků
  - 3.1. Laboratorní reaktor a analýza produktů pyrolýzy
  - 3.2. Distribuce primárních produktů pyrolýzy
4. Závěr

### 1. Úvod

Ethylenová pyrolýza označuje tepelný rozklad uhlovodíků na nízkomolekulární alkenické produkty, především ethylen a propylen. Rozkladné pyrolýzní reakce jsou velmi rychlé a silně endotermní, proto je potřeba reakční směsi dodávat během krátké doby zdržení velké množství tepla. Pyrolýzní reakce probíhají zejména radikálovým mechanismem<sup>1,2</sup>, významnou úlohu však hrají i reakce molekulární. V počáteční fázi pyrolýzy, kdy je koncentrace alkenů v reakční směsi nízká, převládá radikálový mechanismus. Při vysokém stupni přeměny jsou radikálové reakce doprovázeny molekulárními reakcemi kumulujících se alkenů.

Nesubstituované a substituované cyklické uhlovodíky jsou významnou součástí základních surovin pro průmyslovou pyrolýzu. Primární benziny obsahují až 40 hm.% naftenických uhlovodíků. Převážně se jedná o cyklopentan, cyklohexan, mono-, di- a trimethylcykloalkany. Monocyklické nafteny se vyskytují také v destilačním zbytku z hydrokrakování vakuových olejů (asi 30 hm.%) a v atmosférickém plynovém oleji (asi 25 hm.%). Destilační zbytky z hydrokrakování vakuových olejů a atmosférické plynové oleje obsahují navíc substituované dicykloalkany

(asi 15 hm.%) a tricykloalkany (asi 7 hm.%). Naftenické uhlovodíky v atmosférických plynových olejích obsahují většinou jeden delší postranní řetězec a jeden až tři methylové nebo ethylové substituenty<sup>3</sup>. Nesubstituované a substituované cyklické uhlovodíky tvoří také komponenty řady zbytkových frakcí z pyrolýzy (např. frakce C<sub>5</sub> nebo C<sub>9</sub>), které se někdy recyklují a zpracovávají kopyrolýzou se základními typy surovin.

Porovnávat chování individuálních uhlovodíků při pyrolýze je prakticky velmi obtížné. Na tepelném rozkladu uhlovodíků se podílí především dlouhé reakční řetězce radikálů v propagační fázi (schéma I).

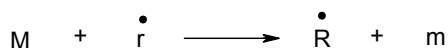


Schéma I

kde *M* představuje výchozí molekulu uhlovodíku, *r* aktivní radikál, *R* radikál vzniklý abstrakcí vodíku z molekuly *M* a *m* molekulu uhlovodíku vzniklou absorpcí vodíku radikálem *r*. Při propagaci řetězců přenosem vodíku se uplatňují malé aktivní radikály, např. methylový (schéma II).

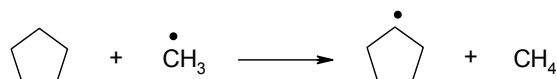


Schéma II

Koncentrace aktivních radikálů v reakční směsi jsou velmi nízké a velmi brzy po zahájení pyrolýzy přecházejí do pseudostacionárního stavu. Každý uhlovodík si však generuje svůj specifický soubor aktivních radikálů. Např. u cyklohexanu vzniká hlavně ethylový a propenylový radikál, u cyklopentanu pouze propenylový radikál. V důsledku specifických souborů aktivních radikálů tak probíhá pyrolytický rozklad uvedených uhlovodíků rozdílnou rychlostí, specifický je i charakter sekundárních reakcí, při kterých se aktivní radikály uplatňují. Pokud jsou však vybrané individuální uhlovodíky pyrolýzovány jako součást uhlovodíkových směsí, vytváří se společný a pro stejný typ surovin (např. primární benziny) velmi podobný soubor aktivních radikálů. Chování testovaných uhlovodíků proto může být ve směsích odlišné od chování při separované pyrolýze. Pro praktické zhodnocení chování individuálních uhlovodíků při pyrolýze se nabízí testování vybraných uhlovodíků ve standardní směsi, např. uhlovodík – primární benzin, atmosférický plynový olej nebo destilační zbytek z hydrokrakování vakuových olejů. Univerzálnější metodu, nezávislou na charakteru směsi uhlovodíků a téměř nezávislou na teplotě štěpení, představuje sta-

Lucie Starkbaumová se s touto prací zúčastnila soutěže o cenu firmy Shimadzu 2005.

novení distribuce primárních produktů. Primární produkty představují první generaci pyrolyzních produktů. Stanovení distribuce primárních produktů má význam nejen pro hodnocení uhlovodíků z hlediska očekávaných výtěžků důležitých produktů, ale i pro analýzu reakčního mechanismu.

## 2. Pyrolýza cyklických uhlovodíků

Pyrolýze cykloalkanů byla podle počtu publikovaných prací věnována podstatně menší pozornost než např. pyrolýze *n*-alkanů a isoalkanů<sup>např. 4–12</sup>. Větší počet prací se zabývá pyrolýzou nesubstituovaných cyklických uhlovodíků<sup>13–21</sup>, poměrně málo bylo studováno chování substituovaných cykloalkanů<sup>19–23</sup>.

Popis většiny pyrolyzních radikálových reakcí cyklických uhlovodíků lze omezit na přenos vodíku, intramolekulární izomeraci,  $\beta$ -štěpení a adici radikálů na molekuly olefinů ve fázi propagace řetězce. Určujícím krokem rychlosti radikálových pyrolyzních reakcí je vznik radikálů abstrakcí vodíku z molekul uhlovodíků, neboť ostatní reakce probíhají téměř okamžitě. Obecně vyšší stabilita cyk-

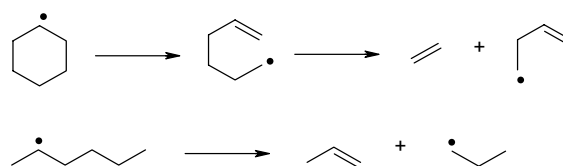


Schéma III

lických uhlovodíků<sup>1</sup> oproti acyklickým je proto dána pomalejší abstrakcí vodíku, způsobenou vyšší disociační energií odpovídajících vazeb C–H (tabulka I).

Pyrolýza cykloalkanů a alkylycykloalkanů probíhá stejnými mechanismy jako pyrolýza acyklických uhlovodíků<sup>1</sup>, avšak v prvním kroku štěpení cyklu nedochází k tvorbě produktů s nižším počtem uhlíků než má výchozí látka, jak je tomu u acyklických uhlovodíků (schéma III).

V případě pyrolýzy nesubstituovaných cykloalkanů bývají hlavními produkty u cyklopentanu ethylen, propylen a cyklopenten<sup>13,20,21</sup>, u cyklohexanu pak ethylen, propylen, buta-1,3-dien a cyklohexen<sup>13–15,20,21</sup>. Např. Brown a spol.<sup>20</sup> se ve své studii zabývali termickým monomolekulárním rozkladem cyklopentanu a cyklohexanu za použití techniky nízkotlaké pyrolýzy (VLPP). Výsledky ukázaly, že hlavním primárním procesem termického rozkladu sledovaných cykloalkanů je otevření cykloalkanového kruhu na alkenylradikál. Jako další možnou reakční cestu autoři uvedli otevření cykloalkanového kruhu biradikálovým mechanismem (schéma IV).

Nižší disociační energie vazby C–H v cyklohexanu (tabulka I) způsobuje, že cyklohexan může oproti cyklopentanu snáze odštěpit vodíkový radikál, a proto je cyklohexan při pyrolyzních podmínkách reaktivnější.

Vazby C–H v  $\alpha$ -poloze k násobné vazbě mají v důsledku rezonanční stabilizace vznikajícího radikálu nejnižší energii. Je tedy zřejmé, že cykloalkeny budou při pyrolýze reaktivnější než odpovídající cykloalkany. Z porovnání disociačních energií vazeb C–H (tabulka I) je patrné, že nejvyšší reaktivita bude u cyklohexenů.

U alkylycykloalkanů má nejnižší disociační energii vazba C–H na substituovaném terciárním atomu uhlíku (o 9 kJ mol<sup>-1</sup> oproti ostatním atomům uhlíku v cyklu)<sup>28</sup>. Taková vazba je však v molekule monoalkylycykloalkanu pouze jediná a při abstrakci vodíku jí konkuruje podstatně větší počet vazeb C–H na sekundárních atomech uhlíku. Z těchto vazeb mají nižší energii vazby C–H na uhlících v postranním řetězci, což umožňuje substituovaným cyklickým uhlovodíkům snadnější odtržení vodíku právě na substituentu. Lze proto očekávat, že substituované cyklické uhlovodíky budou při pyrolyzních podmínkách reaktivnější a přednostně se bude štěpit jejich postranní řetězec, poskytující svým dalším štěpením více aktivních radikálů, které rychlost reakce ještě více podpoří. Jelikož rozdíly v disociačních energiích jsou poměrně malé, hraje velkou

Tabulka I  
Disociační energie vazby C–H jednoduchých cyklických uhlovodíků<sup>24–27</sup> v porovnání s *n*-alkany

Struktura	Typ vazby	Disociační energie [kJ mol <sup>-1</sup> ]
	C–H	411,1
	C2–H	398,2
	C4–H	390,2
	C1–H	403,0
	C2–H	395,0
	C1–H	400,0
	C2–H	393,0
	C–H	403,6
	C–H	399,8
	C1, C2–H	476,0
	C3, C5–H	353,4
	C4–H	404,9
	C1, C2–H	459,3
	C3, C6–H	342,8
	C4, C5–H	407,5

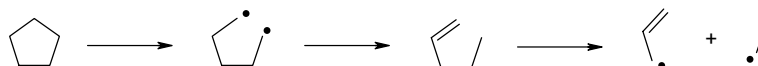


Schéma IV

roli vzájemný poměr jednotlivých typů uhlíkových atomů v molekule, který je dán délkou substituujícího alkyly.

Cykloalkany a alkylcykloalkany vykazují tendenci ke tvorbě aromátů, jejichž výtěžky jsou v porovnání s acyklickými uhlovodíky podstatně vyšší. Dále poskytují větší množství dienu, zejména buta-1,3-dienu. Cyklické alkeny a dieny<sup>16–18</sup> poskytují jako hlavní produkty pyrolýzy aromatické sloučeniny, a proto nejsou příliš vhodné pro výrobu lehkých alkenických produktů. Pyrolýza polycykloalkanů poskytuje převážně kapalně produkty, např. u dekalinu<sup>29</sup> to jsou převážně látky se sumárním vzorcem  $C_{10}H_{16}$ , substituované cyklohexany, cyklopentadieny a aromáty.

### 3. Laboratorní výzkum chování cyklických uhlovodíků

Pro laboratorní experimenty bylo použito 14 uhlovodíků komerčního původu (Fluka, Sigma-Aldrich a Penta) o čistotě cca 99 %. Skupina hodnocených látek zahrnovala cyklické uhlovodíky:

- nesubstituované – cyklopentan, cyklopenten, cyklohexan a cyklohexen,
- substituované – methylcyklopentan, methylcyklohexan, ethylcyklohexan, propylcyklohexan, butylcyklohexan, dimethylcyklohexany (1,1-, *cis*-1,2- a *cis*-1,4-) a směs izomerních 1,2,4-trimethylcyklohexanů,
- bicyklické – dekalin (směs izomerů).

#### 3.1. Laboratorní reaktor a analýza produktů pyrolýzy

K pyrolýze testovaných uhlovodíků byla použita pyrolýzní plynová chromatografie založená na přímém propojení pulzního trubkového mikroreaktoru s plynovým chromatografem<sup>30,31</sup>. Vlastní pyrolýzní reakce se odehrávají v pyrolýzním nástavci, ve kterém je umístěn mikroreaktor. K detekci produktů dochází v sestavě dvou sériově zapojených plynových chromatografů.

Pyrolýzní mikroreaktor PYR 4A Shimadzu je tvořen tenkou křemennou trubičkou o délce 180 mm, s vnitřním průměrem 3 mm, vyplněnou vrstvou inertního karbidu křemíku. Náplň přibližuje tok reakční směsi pístovému toku a důsledkem toho zlepšuje spolehlivost experimentálních měření. V horní části je reaktor opatřen dávkovacím zařízením, které umožňuje dávkování plynných, kapalných i pevných vzorků a zároveň zajišťuje přívod nosného plynu (dusík). Ohřev reaktoru na definovanou teplotu (max.

asi 820 °C) zajišťuje elektricky vyhřívaná pícka. Analýza pyrolýzních produktů je v soustavě těchto dvou plynových chromatografů založena na oddělené analýze pyrolýzního plynu (vodík a uhlovodíky  $C_1$  až  $C_4$ ), pyrolýzního benzínu (uhlovodíky  $C_5$  až  $C_{11}$ ) a pyrolýzního oleje (uhlovodíky  $C_{12}$  a vyšší). Spolehlivost měření je zajišťována pravidelnou analýzou standardní směsi uhlovodíků a stanovením odezvoových faktorů jednotlivých detektorů. Teplota pyrolýzní píčky je během měření standardu nastavena na nižší teplotu (~ 400 °C), aby nedošlo k jeho pyrolýze. Experimenty byly vedeny při různých teplotách pyrolýzní píčky, které se pohybovaly od 670 do 750 °C pro nasycené uhlovodíky a v rozmezí 640 až 680 °C pro nenasycené uhlovodíky. Průtok nosného plynu byl při všech experimentech 100 ml min<sup>-1</sup> a tlak 400 kPa.

Pro identifikaci hlavních nečistot a produktů pyrolýzního štěpení látek byl využit aparát pyrolýzní plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Aparatura se skládá z pyrolýzního mikroreaktoru PYR 4A Shimadzu a plynového chromatografu s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem QP 2010 Shimadzu. Přístroj lze používat pro pyrolýzní nebo klasickou plynovou chromatografii s hmotnostní detekcí. V této práci byl aparát využit pouze ke kvalitativním analýzám, protože vývoj kvantitativních metod pro širší spektrum produktů by nebyl účelný. Jelikož tato aparatura nezahrnuje vícekolonový přepínací analytický systém<sup>30,31</sup>, byly podle potřeby v systému měněny kolony pro dosažení vhodných separačních schopností (pro detekci uhlovodíků  $C_2$ – $C_7$  kombinace kolon Ultraalloy-1 (Frontier Labs) a CP 7515 (Varian) a pro detekci uhlovodíků  $C_{6+}$  kolona Ultraalloy-1). Jako nosný plyn bylo použito hélium. Teplotní a průtokové podmínky chromatografické analýzy byly nastavovány individuálně pro jednotlivé analýzy. MS detekce pracovala s nízkým napětím na detektoru (kvůli vysoké koncentraci analyzovaných látek). Jako ionizační technika byl použit náraz elektronů (elektron impact EI) o energii 70 eV, takže bylo možné identifikovat spektra s využitím knihoven NIST. Kvalitativní informace byla přenesena do metod Pyr-GC na základě relativních retenčních časů a relativní velikosti píků.

Každý laboratorní experiment byl prováděn standardně dvakrát a uvedené hodnoty jsou aritmetickým průměrem obou měření. Věškeré rozdíly v naměřených hodnotách jsou proto diskutovány na hladině významnosti 95 %. Získaná množství produktů jsou vyjádřena ve formě selektivity, která je v tomto případě definována jako podíl látkového množství vzniklého produktu a zreagované výchozí látky. Protože jsou produkty zpravidla látky s nižší molekulovou hmotností než má výchozí látka, může součet selektivit produktů přesáhnout 100 %.

### 3.2. Distribuce primárních produktů pyrolýzy

Laboratorní experimenty byly uskutečněny za takových podmínek (640–750 °C, krátká doba zdržení), aby byl získán přehled o primárních produktech štěpení vybraných látek a tedy i průběhu počáteční fáze pyrolýzy.

Distribuce primárních produktů cyklických uhlovdíků byla hodnocena podle velikosti cyklu, délky a počtu substituentů, přítomnosti dvojné vazby a polohy substituentů v molekule testovaných uhlovdíků.

#### Vliv velikosti cyklu

Skladba primárních produktů pyrolýzy nesubstituovaných cykloalkanů je poměrně chudá. V důsledku uniformity všech uhlíkových atomů v molekule může po abstrakci vodíku vzniknout pouze jediný cykloalkylradikál, u kterého převažuje štěpení na terminální alkenylradikál, dále snadno podléhající  $\beta$ -štěpení (viz. schéma III). Hlavními produkty štěpení cyklopentanu a cyklohexanu jsou proto ethylen a propylen, resp. ethylen a buta-1,3-dien. Z hlediska výtěžku ethylenu jsou lepší surovinou uhlovdíky se šestičlenným cyklem než uhlovdíky s cyklem pětičlenným (obr. 1), z hlediska výtěžku propylenu jsou lepší uhlovdíky s cyklem pětičlenným.

Vznik propylenu v primárních produktech cyklohexanu je možné vysvětlit izomerací 1-hexen-6-ylového radiálu na 1-hexen-5-ylový radikál a jeho následným štěpením. Druhá cesta charakterizovaná vznikem 1,6-biradikálu hexanu, jeho následnou stabilizací na hex-1-en a jeho dalším

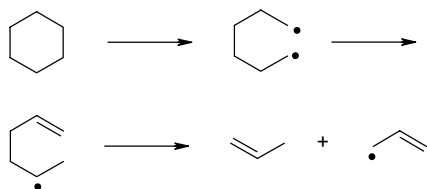
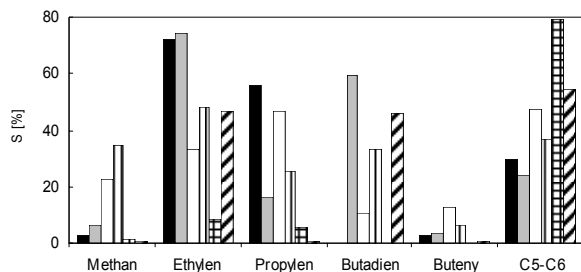


Schéma V



Obr. 1. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv velikosti cyklu; ■ – cyklopentan, ■ – cyklohexan, □ – methylcyklopentan, ▨ – methylcyklohexan, ▨ – cyklopentan, // – cyklohexan

štěpením<sup>20</sup>, jak je naznačeno na schématu V, je pravděpodobně méně významná, neboť zahrnuje iniciační reakci.

Buta-1,3-dien u nesubstituovaných cyklických uhlovdíků C<sub>5</sub> nemůže vznikat  $\beta$ -štěpením vycházejícím z radikálu původní molekuly. Proto je výtěžek buta-1,3-dienu u cyklických uhlovdíků se šestičlenným cyklem vyšší. Vyšší podíl produktů (nenasycených uhlovdíků) s původním počtem uhlíků v molekule u uhlovdíků s pětičlenným kruhem je dán převážně jejich vyšší stabilitou. Hlavní složkou v této skupině produktů jsou dehydrogenované výchozí látky, které vznikají  $\beta$ -štěpením vazby C–H.

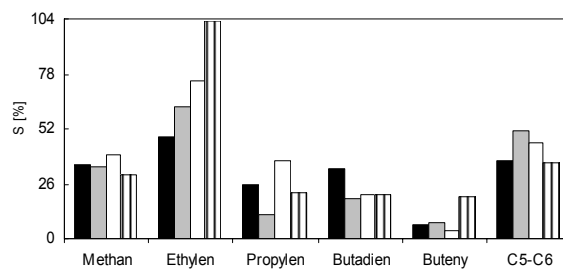
#### Vliv velikosti substituentu

Z primární selektivity štěpení monosubstituovaných cyklohexanů (obr. 2) je zřejmé, že délka alkylového řetězce výrazně ovlivňuje chování molekuly při pyrolýze, zejména z pohledu výtěžku ethylenu. Primární selektivita tvorby ethylenu roste s délkou řetězce nezávisle na tom, zda obsahuje sudý nebo lichý počet atomů uhlíku. V případě štěpení radikálu v  $\alpha$ -poloze k substituentu vzniká u látek s delším alkylovým substituentem radikál, který poskytuje dalším štěpením také více molekul ethylenu. Proto produkce ethylenu u monosubstituovaných cyklohexanů roste s rostoucí délkou alkylového řetězce (schéma VI).

Vliv na produkci ethylenu má také  $\beta$ -štěpení otevírající kruh, kterým vzniká acyklický alkenylradikál. Čím má tento radikál vyšší počet atomů uhlíku, tím více molekul ethylenu se může  $\beta$ -štěpením oddělit. Naproti tomu selektivita štěpení na propylen je výrazně vyšší u členů řady s lichým počtem atomů uhlíku. To je dáno tím, že propylradikál zpravidla představuje „zbytek“ řetězce po štěpení těchto uhlovdíků. Distribuce dalších primárních produktů je v této skupině uhlovdíků vyrovnaná.

#### Vliv počtu substituentů

Dimethylcyklohexany v porovnání s methylcyklohexanem a cyklohexanem poskytují vyšší výtěžky methanu (obr. 3). To je způsobeno tím, že je zde vyšší pravděpodobnost výskytu vzájemné polohy substituentu a nepárového elektronu, která umožňuje odštěpení methylového



Obr. 2. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv velikosti substituentu; ■ – methylcyklohexan, ■ – ethylcyklohexan, □ – propylcyklohexan, ▨ – butylcyklohexan

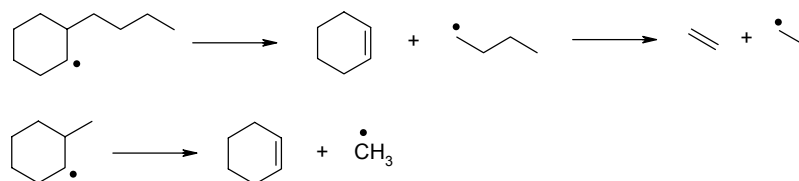
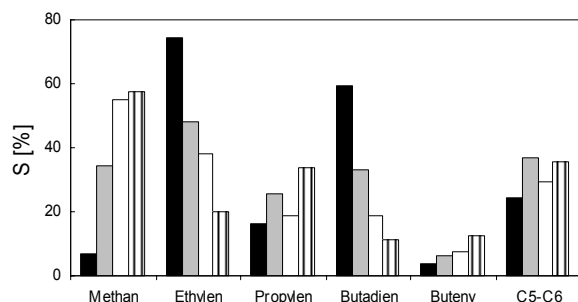
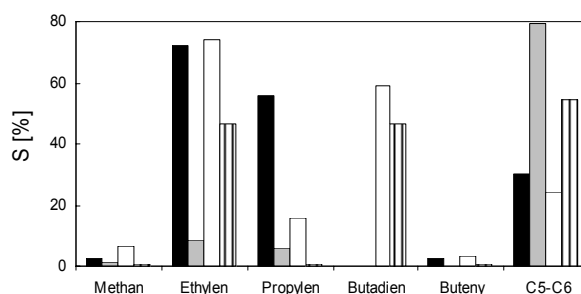


Schéma VI



Obr. 3. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv počtu substituentů; ■ – cyklohexan, ▒ – methylcyklohexan, □ – 1,2-dimethylcyklohexan, ||| – 1,2,4-trimethylcyklohexan



Obr. 4. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv dvojných vazeb; ■ – cyklopentan, ▒ – cyklopenten, □ – cyklohexan, ||| – cyklohexen

radikálu než je tomu u methylcyklohexanu. Cyklohexan takovou možnost vůbec nemá.

Vyšší produkci ethylenu u cyklohexanu a methylcyklohexanu je možné vysvětlit vznikem méně rozvětvených radikálů, které svým štěpením mohou poskytnout více molekul ethylenu. Na chování 1,2,4-trimethylcyklohexanu se projevuje vysoký podíl terciárních uhlíkových atomů s methylovými substituenty. Důsledkem jsou vyšší výtěžky methanu a propylenu na úkor ethylenu.

Nižší podíl buta-1,3-dien v produktech substituovaných cyklohexanů je dán také vznikem rozvětvených radikálů, které nemohou následnými reakcemi tuto látku ve vyšší míře produkovat.

#### Vliv dvojných vazeb

Zatímco cykloalkany produkují při pyrolýze především nízkomolekulární alkenické produkty vzniklé štěpe-

ním původní molekuly, cykloalkeny vedou převážně k produktům vlastní dehydrogenace (obr. 4).

Cyklopenten i cyklohexen mohou v propagační fázi poskytnout dva radikály, u kterých je  $\beta$ -štěpení vazby C–C znesnadněno, protože dvojná vazba v  $\beta$ - a  $\gamma$ -poloze k nepárovému elektronu blokuje jejich další rozklad. Stejná situace je i u radikálů, které tímto štěpením vznikají. Vazba C–C v  $\beta$ -poloze k nepárovému elektronu je zesílená a naopak vazba C–H oslabená. Proto štěpení tohoto radikálu neprobíhá příliš snadno a paralelně se uplatňuje štěpení obou typů vazeb (schéma VII).

Při rozkladu cyklopentenu a cyklohexenu se uplatňuje molekulová dehydrogenace na cyklopenta-1,3-dien resp. cyklohexa-1,3-dien. V případě cyklohexenu se dehydrogenace nezastaví u cyklohexa-1,3-dien, ale probíhá až k benzenu.

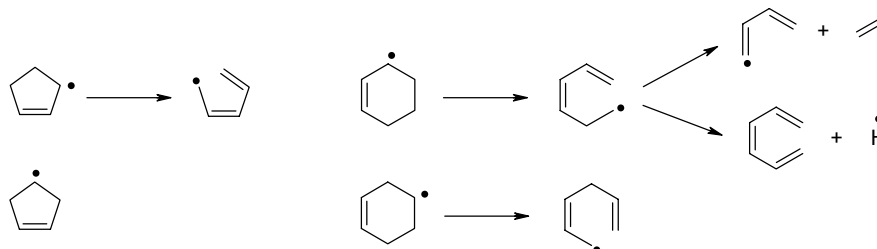


Schéma VII

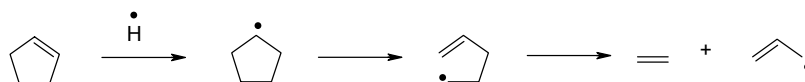


Schéma VIII

U cyklopentenu vznikne po otevření kruhu penta-1,3-dien-5-ylový radikál, který se již nemůže dále rozkládat  $\beta$ -štěpením. U cyklohexenu je v případě hex-1,3-dien-6-yl radikálu tato možnost do určité míry zachována. To způsobuje výrazný rozdíl v selektivitě štěpení na ethylen mezi cyklopentem a cyklohexenem. Při pyrolýze cyklopentenu vzniká i nezanedbatelné množství propylenu. Jednou z možných cest jeho vzniku je, že bude v reakční směsi docházet k absorpci části vodíkových atomů (při pyrolýze cyklopentenu je produkováno poměrně velké množství vodíku) na výchozí molekulu za vzniku cyklohexylového radikálu. Ten se  $\beta$ -štěpením rozkládá na ethylen a propenylový radikál (schéma VIII).

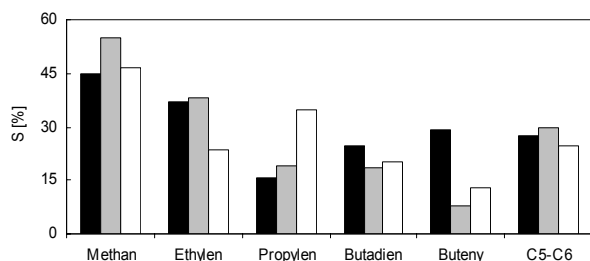
Je možné uvažovat také disproportionační reakce dvou molekul cyklopentenu na cyklopentenylový a cyklopentylový radikál. Uvedené mechanismy vysvětlují vznik malého množství ethylenu pozorovaného při experimentech.

Nižší selektivitu štěpení cyklohexenu na buta-1,3-dien v porovnání s cyklohexanem je možné vysvětlit  $\beta$ -štěpením hex-1,3-dien-6-yl radikálu (viz. výše), které se uskutečňuje s nižší pravděpodobností než štěpení hex-1-en-6-yl radikálu (z cyklohexylového radikálu) na ethylen a but-1-en-4-yl radikál (schéma III).

#### Vliv polohy substituentů

Chování jednotlivých izomerů dimethylcyklohexanu se z hlediska distribuce primárních produktů příliš neliší (obr. 5). Protože disociační energie vazeb C–H se takřka neliší, o skladbě produktů rozhoduje především vzájemná poloha jednotlivých substituentů.

1,4-Dimethylcyklohexan poskytuje ve srovnání s ostatními izomery nižší množství ethylenu a naopak více



Obr. 5. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv polohy substituentů; ■ – 1,1-dimethylcyklohexan, ■ – 1,2-dimethylcyklohexan, □ – 1,4-dimethylcyklohexan

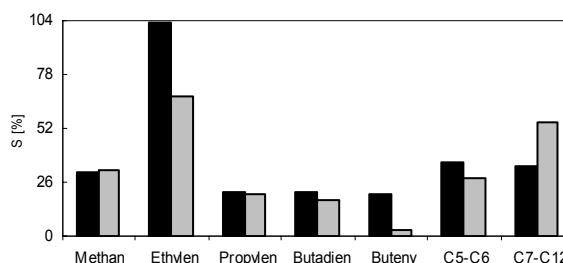
propylenu. Z 1,4-dimethylcyklohexanu může vznikat ethylen selektivně pouze štěpením radikálu vzniklého odtržením vodíku z methylového substituentu. Pravděpodobnost tohoto štěpení je značně nižší kvůli nízké stabilitě tohoto radikálu, přestože počet odštěpitelných atomů vodíku na methylových substituentech a na cyklohexanovém kruhu je přibližně stejný. Radikál vzniklý odtržením vodíku ze sekundárního uhlíku cyklohexanového kruhu odštěpuje ethylen pouze při jednom ze tří možných štěpení. U 1,2-izomeru jsou za vyšší selektivitu štěpení na ethylen zodpovědné 1,2-dimethylcyklohex-1-ylové radikály vzniklé štěpením relativně slabé vazby C–H na terciárních uhlících, které vedou k ethylenu v obou možných variantách  $\beta$ -štěpení. U 1,1-izomeru je vyšší selektivita tvorby ethylenu způsobena vyšším podílem sekundárních uhlíků a vysokou pravděpodobností štěpení vzniklých radikálů za vzniku ethylenu.

Další výrazný jev představuje vysoká selektivita štěpení na buteny u 1,1-dimethylcyklohexanu. Ta je způsobena  $\beta$ -štěpením vazeb C–C v okolí kvarterního uhlíku, která v konečném důsledku vede k tvorbě stabilního isobutenu.

#### Vliv počtu cyklů

Na obr. 6 je znázorněno porovnání distribuce primárních produktů pyrolýzy dekahydronaftalenu ve srovnání s butylcyklohexanem. Je patrné, že bicyklický uhlovodík vykazuje mnohem nižší selektivitu štěpení na ethylen než monocyklický substituovaný uhlovodík o stejném počtu uhlíků.

Dekahydronaftalen oproti butylcyklohexanu poskytuje velmi pestrou směs produktů, a to převážně látky s více jak šesti uhlíky v molekule (výtěžek asi 55 %). Vlivem kondenzovaného kruhu vytváří dekahydronaftalen v prv-



Obr. 6. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv počtu cyklů; ■ – butylcyklohexan, ■ – dekahydronaftalen

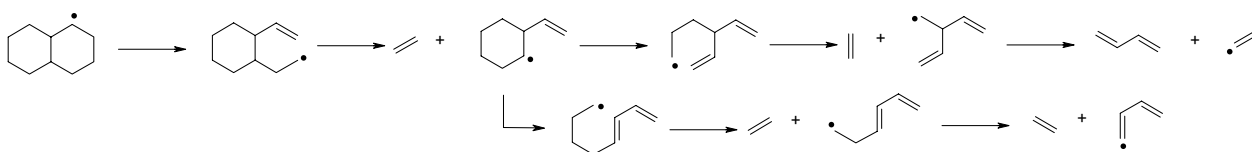


Schéma IX

ním kroku štěpení velké množství isoalkenylradikálů, které dalším štěpením mohou poskytnout jen velmi málo lehkých pyrolyzních produktů (viz. např. schéma IX).

#### 4. Závěr

Pyrolyzní plynová chromatografie se osvědčila jako vhodná technika pro získávání informací o primární distribuci produktů pyrolyzy individuálních uhlovodíků. Zjištěné distribuce produktů primárního štěpení umožnily navrhnout mechanismy primárního štěpení, které jsou v souladu s teoretickými předpoklady vycházejícími z porovnání disociačních energií štěpených vazeb.

Bylo zjištěno, že u cyklických uhlovodíků klesá stabilita při pyrolyze s rostoucí velikostí cyklu. Snadnost štěpení dále roste s počtem a délkou případných substituentů. Výtěžek ethylenu výrazně roste s délkou lineárního substituentu, ale může být negativně ovlivněn vícenásobnou substitucí krátkými alkyly. Vzájemná poloha substituentů nemá velký vliv na snadnost štěpení molekuly, ale výrazně ovlivňuje skladbu produktů. Přítomnost dvojné vazby v cyklu usnadňuje štěpení molekuly, které ale vede převážně na méně hodnotné dienické produkty se čtyřmi až šesti atomy uhlíku. Podobný vliv má i přítomnost dalšího cyklu v molekule.

Získané výsledky a navržené mechanismy ukazují, že chování cyklických uhlovodíků při pyrolyze závisí velmi výrazně na konkrétní struktuře, obzvláště u uhlovodíků s poměrně malým počtem uhlíků v molekule ( $C_5$ – $C_8$ ). Proto zejména při hodnocení benzinových surovin a recyklovaných lehkých frakcí hraje detailní stanovení složení nezastupitelnou roli. U výševroucích surovin nebude mít pravděpodobně konkrétní substituce tak výrazný vliv, zásadní význam má však počet cyklů v molekule.

#### LITERATURA

- Albright L. F., Crynes B. L., Corcoran W. H.: *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*. Academic Press, Inc., New York 1983.
- Sundaram K. M., Froment G. F.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 17, 174 (1978).
- Bělohav Z.: *Habilitační práce*. VŠCHT Praha, Praha 1997.
- Depeyre D., Flicoteaux Ch.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1116 (1991).
- Ranzi E., Frassoldati A., Granata S., Faravelli T.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5170 (2005).
- De Witt M. J., Dooling D. J., Broadbelt L. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2228 (2000).
- Depeyre D., Flicoteaux Ch., Blouri B., Ossebi J. G.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24, 920 (1985).
- Ranzi E., Faravelli T., Gaffuri P., Garavaglia E., Goldaniga A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3336 (1997).
- Ziegler I., Fournet R., Marquaire P. M.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73, 231 (2005).
- Barteková E., Bajus M.: *Petroleum and Coal* 41, 48 (1999).
- Depeyre D., Flicoteaux Ch., Chardaire Ch.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24, 1251 (1985).
- Wu G., Katsumura Y., Matsuura Ch., Ishigure K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4747 (1996).
- Guseľnikov L. E., Volkova V. V., Ivanov P. E., Inyushkin S. V., Shevelkova L. V., Zimmermann G., Ziegler U., Ondruschka B.: *J. Anal. App. Pyrolysis* 21, 79 (1991).
- Illés V., Pleszkáts I., Szepesy L.: *Erdöl und Kohle* 4, 201 (1969).
- Billaud F., Chaverot P., Berthelin M., Freund E.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 759 (1988).
- Gey E., Ondruschka B., Zimmermann G.: *J. Prakt. Chem.* 329, 511 (1987).
- Bacskey G. B., Mackie J. C.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2467 (2001).
- Roy K., Braun-Unkloff M., Frank P., Just Th.: *Int. J. Chem. Kinet.* 33, 821 (2001).
- Granata S., Faravelli T., Ranzi E.: *Combust. Flame* 132, 533 (2003).
- Brown T. C., King K. D., Nguyent T. T.: *J. Phys. Chem.* 90, 419 (1986).
- Bajus M.: *Ropa a Uhlie* 32, 65 (1990).
- Pant K. K., Kunzru D.: *Chem. Eng. J.* 67, 123 (1997).
- Tsang W.: *J. Phys. Chem.* 76, 143 (1972).
- Feng Y., Liu L., Wang J.T., Zhao S.-W., Guo Q.-X.: *J. Org. Chem.* 69, 3129 (2004).
- Senosiain J. P., Han J. H., Musgrave Ch. B., Golden D. M.: *Faraday Discuss.* 119, 173 (2001).
- Bach R.D., Dimitrenko O.: *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4444 (2004).
- Vreven T., Morokuma K.: *J. Chem. Phys.* 111, 8799 (1999).
- Orme J.P., Curran H.J., Simmie J.M.: *J. Phys. Chem. A* 110, 114 (2006).

29. Ondruschka B., Zimmermann G., Remmler M., Sedlackova M., Pola J.: *J. Anal. App. Pyrolysis* 18, 19 (1990).
30. Bělohav Z., Pavlík D., Herink T., Svoboda P., Zámotný P., Marek J.: *Chem. Listy* 96, 325 (2002).
31. Bělohav Z., Zámotný P., Herink T., Svoboda P.: *Shimadzu News* 3, 12 (2004).

**L. Starkbaumová** (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Experimental Study the Cyclic Hydrocarbons Behaviour During Pyrolysis**

This work was focused on studying cyclic hydrocarbons behaviour during pyrolysis using the laboratory pyrolysis gas chromatography. Cyclopentane, cyclohexane, cyclopentene, cyclohexene, decaline and several mono-, di- and tri- substituted cyclohexanes were selected for this study to allow watching the cracking selectivity in relation to the size of cycle, the number and length of substituents on the ring, the present of double bond and the number of cycles in the hydrocarbon molecule. The behaviour of tested compounds was studied on the basis of laboratory experiments carried out under lower temperature (640–750 °C) and short residence time to enable observation of primary cracking reactions. Measured selectivities were compared with the theoretical assumptions about different reaction mechanisms probabilities based on bond dissociation energies.

---

---

## APROCHEM 2006

### 15. konference • Chemické technologie • Látky • Materiály

Konference se bude konat již v termínu 24. – 26. dubna 2006 v Milovech hotelu Devět Skal.

**Zaměření:** Rozvoj chemického průmyslu, výzkumu a školství. Pokroky v technologických procesech základní organické a anorganické chemie, zpracování ropy a kvalitě paliv, petrochemii, polymerech a chemických specialitách – farmacie, biochemie, mikroelektronika, spotřební chemie. Zvyšování ochrany prostředí a bezpečnosti v chemii. Nová legislativa IPPC a REACH. Význam procesů BAT a dokumentů BREF. Dosavadní zkušenosti a dopady. Dobrovolné programy a iniciativy průmyslu. Procesy zpracování, zneškodnění a likvidace odpadů.

**Kontakty:** [www.aprochem.cz](http://www.aprochem.cz) • [pche@esvts.cz](mailto:pche@esvts.cz) • T/F: 233 336 138 • Ing. Jaromír Škarka, CSc.  
Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6 • Přípravuje PCHE PetroCHEmEng ve spolupráci s ČSPCH, ČSCHI, ČSCH, VŠCHT Praha, SChP ČR, ÚCHP AV ČR, CEMC.

---

---