

UHLOVODÍKOVÁ FRAKCE C4 JAKO SUROVINA PRO ETHYLENOVOU PYROLÝZU

JIŘÍ PETRŮ a PETR ZÁMOSTNÝ

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

Došlo 12.11.15, přijato 27.11.15.

Klíčová slova: pyrolýza, butan, isobutan, buten, kopyrolýza

Obsah

1. Úvod
2. Pyrolýza samostatných uhlovodíků C4
 - 2.1. Pyrolýza butanu
 - 2.2. Pyrolýza isobutanu
 - 2.3. Pyrolýza 1-butenu
 - 2.4. Pyrolýza 2-butenu
 - 2.5. Pyrolýza isobutenu
3. Kopyrolýza uhlovodíků C4
 - 3.1. Kopyrolýza butanu
 - 3.2. Kopyrolýza isobutanu
 - 3.3. Kopyrolýza 1-butenu
 - 3.4. Kopyrolýza 2-butenu
 - 3.5. Kopyrolýza isobutenu
 - 3.6. Pyrolýza LPG
4. Závěr

1. Úvod

Pyrolýza uhlovodíkových surovin je jedním z nejvýznamnějších procesů petrochemického průmyslu. V dnešní době jsou pyrolýze podrobovány především ropné frakce a nejrůznější petrochemické a rafinérské procesní proudy s cílem získat velmi důležité suroviny petrochemického průmyslu, zejména vodík, ethylen, propylen, butadien, benzen, toluen a xyleny, které slouží především jako monomery při výrobě polymerních materiálů. Spolu s těmito uhlovodíky je významným produktem také C4 uhlovodíková frakce. Poptávka po této surovině však v posledních letech výrazně klesla, a proto je často nutné ji vracet zpět do pyrolýzy za účelem získání výhodnějších produktů. Pyrolýza této suroviny, která často obsahuje desítky procent nenasyčených uhlovodíků, však ještě nebyla stále zcela prostudována. Přítomně právě tato surovina si zaslouží zvláštní pozornost, která je dána jejím atypickým chováním ve srovnání s klasickými konvenčními nasycenými surovinami. Přítomnost dvojně vazby v krát-

kém uhlovodíkovém řetězci totiž zásadně ovlivňuje reaktivitu, skladbu pyrolýzních produktů, ale i rychlost tvorby uhlíkatých úsad a řízení celého procesu¹. Celá situace se dále komplikuje tím, že C4 uhlovodíková frakce často není pyrolyzována samostatně, ale ve směsi s těžší alkanickou surovinou, za účelem zaplnění kapacity pyrolýzní vlásenky a snížení tvorby uhlíkatých úsad². Z tohoto důvodu si tento článek klade za cíl shrnout dostupné informace v literatuře o chování C4 uhlovodíků při pyrolýze a při kopyrolýze s dalšími uhlovodíky. Přítomnost nenasyčených uhlovodíků v surovině totiž může změnit platnost některých zažitých empirických pravidel, které jsou východiskem pro hodnocení surovin ethylenové pyrolýzy a pro rozvrhování a řízení provozu této jednotky.

2. Pyrolýza samostatných uhlovodíků C4

Individuální uhlovodíky prakticky nejsou s výjimkou ethanu pyrolyzovány samostatně, avšak rozbor jejich chování při individuální pyrolýze je nutný pro diskusi jejich chování ve směsi. V této kapitole je proto diskutováno chování individuálních C4 uhlovodíků s o hledem na klasickou teorii radikálového štěpení navrženou Ricem³. Obecně je mechanismus radikálového štěpení možné shrnout do tří hlavních fází (iniciace, propagace a terminace), jejichž podrobný popis je možné nalézt např. v monografiích⁴.

2.1. Pyrolýza butanu

Butanu je v literatuře věnována největší pozornost co do počtu publikací ze všech ostatních C4 uhlovodíků. Jeho pyrolýzou se zabýval Pease⁵ již v roce 1928, tedy ještě před tím než vystoupil Rice se svojí všeobecně uznávanou teorií radikálového štěpení. Ve své práci se Pease zabýval pouze rychlostí rozkladu butanu bez ohledu na mechanismus vzniku pyrolýzních produktů. Tím se v roce 1929 zabývali Hurd a Spence⁶, kteří jako první navrhli mechanismus štěpení butanu a naznačili, že iniciační reakcí je štěpení vazby C–C za vzniku dvou radikálů. Myšlenku existence radikálů dále rozvedl Rice³, který navrhl jejich uplatnění i v další (propagační) fázi pyrolýzy. Pyrolýzou butanu se dále zabývali i ostatní autoři^{7–18}, kteří se shodují, že hlavními produkty pyrolýzy butanu jsou methan, ethan, ethylen a propylen. Dalšími produkty s menším výtěžkem pak jsou vodík, 1-buten a 2-buteny. Autoři se dále shodují i na sledu reakcí, jimiž lze popsat pyrolýzu butanu. Problémem však je poměrně významná odlišnost kinetických parametrů, které byly autory navrženy, způsobené použitím rozdílných experimentálních podmínek (teplota, tlak, materiál stěny reaktoru). Dále se jednotlivé práce liší v počtu reakcí, které autoři uvažují. Např. reakční mecha-

nismus Purnella a Quina⁷ zahrnuje 10 reakcí, naproti tomu Sundaram a Froment¹⁹ uvažují i sekundární reakce, tj. reakce produktů pyrolýzy butanu, a proto jejich popis zahrnuje 86 reakcí. Na tomto místě budou uvedeny pouze nejtýpější primární reakce pyrolýzy butanu, které vedou ke vzniku výše zmíněných produktů.

Pyrolýza butanu se iniciuje nejčastěji štěpením vazby C–C za vzniku dvou ethylových radikálů, resp. radikálu propylového a methylového. Aktivační energie nutná k iniciaci se pohybuje mezi 323 a 365 kJ mol⁻¹, resp. 336 a 372 kJ mol⁻¹. Většina autorů, kteří uvádějí obě tyto možnosti iniciace, se však shoduje, že štěpení za vzniku ethylových radikálů je energeticky méně náročné a tedy i pravděpodobnější. Například Powers a Corcoran⁹ uvádějí, že při teplotě 605 °C je relativní pravděpodobnost vzniku dvou ethylových radikálů zhruba desetkrát větší než konkurenční iniciační reakce. S rostoucí teplotou však relativní rozdíl v uplatnění této reakce klesá.

Radikály vzniklé v iniciační fázi se buďto účastní abstrakce vodíku z butanu za vzniku butylového radikálu nebo se stabilizují štěpením. Z methylového radikálu tak vzniká methan, z ethylového radikálu ethan a propylový radikál se účastní štěpení za vzniku propylenu a vodíku, popřípadě ethylenu a methylového radikálu. Pravděpodobnost vzniku primárního či sekundárního butylového radikálu lze odvodit z hodnoty disociační energie vazby C–H na primárním, resp. sekundárním uhlíku, která se pohybuje podle různých zdrojů v rozmezí 410–428 kJ mol⁻¹, resp. 397–413 kJ mol⁻¹ (cit.²⁰). Přitom platí, že s rostoucí teplotou pravděpodobnost vzniku primárního radikálu roste.

Z hlediska výtěžku hlavních pyrolýzních produktů je nejdůležitější štěpení butylových radikálů za vzniku ethylenu a ethylového radikálu, resp. propylenu a methylového radikálu. Možné je samozřejmě i odštěpení vodíku v β-poloze od radikálového centra za vzniku 1- a 2-butenu. Tato reakce je však při teplotě 800 °C přibližně 71krát resp. 22krát pomalejší než reakce uvažující štěpení vazby C–C (cit.⁹).

Tepelný rozklad butanu je zakončen terminační reakcí, pro niž je nejcharakterističtější reakcí rekombinace a disproporcionace ethylových radikálů, při níž vzniká butan, resp. ethylen a ethan. Možná je však i rekombinace či disproporcionace všech radikálů ve směsi.

2.2. Pyrolýza isobutanu

Počet publikací zabývajících se pyrolýzou isobutanu je těsně za počtem publikací popisujících pyrolýzu butanu. Právě isobutan je totiž nejčastější uhlovodík, se kterým byla pyrolýza butanu srovnávána a tak většina autorů uvedených v přechozí kapitole bude rovněž uvedena i na tomto místě.

I v případě isobutanu byla nejprve Peasem⁵ stanovena rychlost jeho rozkladu, která byla určena jako shodná s rychlostí rozkladu butanu. Rozdíl byl především v poměrně masivním nárůstu výtěžku vodíku v důsledku dehydrogenace za vzniku isobutenu. V tomto se shodují i další práce^{3,6,21–23} zabývající se pyrolýzou isobutanu,

avšak při poměrně nízkých teplotách. Při vyšších teplotách se totiž při pyrolýze isobutanu uplatňuje tzv. efekt samo-inhibice, který má za následek snížení rychlosti přeměny isobutanu, která tak bude nižší než u butanu. Efekt samo-inhibice byl poprvé popsán Konarem²⁴. Její podstatou je abstrakce vodíku z isobutenu, tedy nejvýznamnějšího produktu pyrolýzy isobutanu, za vzniku velmi stabilního isobutenylového radikálu, který se velmi ochotně účastní terminačních reakcí.

Sekundárním reakcím při pyrolýze isobutanu věnují pozornost i další autoři^{25–28}, vzájemně se shodují, že hlavními produkty pyrolýzy isobutanu jsou isobuten, vodík, propylen a methan, v závislosti na konverzi také ethylen.

Pyrolýza isobutanu se iniciuje zpravidla štěpením vazby C–C za vzniku isopropylového a methylového radikálu. Disociační energie této vazby, se pohybuje v rozmezí 365–372 kJ mol⁻¹ (cit.^{20,29}). Iniciaci štěpením vazby C–H autoři vzhledem k energii vazby větší než 400 kJ mol⁻¹ prakticky neuvažují.

Methylový radikál se takřka výhradně podílí na abstrakci vodíku ze vstupní látky za vzniku terciárního, resp. primárního isobutylového radikálu. Dle Illése²¹ je při teplotě 650 °C poměr primárních a terciárních radikálů 1:1. Pod touto teplotou je poměr primárních radikálů vůči terciárním menší než 1, nad touto teplotou pak větší než 1. Například zvýšením teploty o 100 °C se počet primárních radikálů zvýší o 20 % (cit.²¹).

Isopropylový radikál se nejčastěji stabilizuje odštěpením vodíku v β-poloze od radikálového centra za vzniku propylenu a vodíkového radikálu, který se dále zúčastňuje abstrakce vodíku z isobutanu opětovně za vzniku isobutylového radikálu.

Primární resp. terciární isobutylový radikál podléhá v propagační fázi β-štěpení za vzniku propylenu a methylového radikálu, resp. isobutenu a vodíkového radikálu. Podle Illésovy teorie tedy bude při teplotě 650 °C molární poměr propylenu a methanu k isobutenu a vodíku 1:1, což bylo v jeho práci skutečně dokázáno.

Při vyšších konverzích je z hlediska průmyslové pyrolýzy isobutanu velmi důležitý vznik ethylenu. Ten sice vzniká v důsledku sekundárních reakcí, avšak v případě isobutanu je podíl sekundárních reakcí velmi významný již při nízkých konverzích. Nejčastěji ethylen vzniká štěpením propylového radikálu, který vznikl isomerací isopropylového radikálu nebo adicí vodíku na propylen.

Pyrolýza isobutanu je zakončena některou z terminačních reakcí radikálů. Autoři nejčastěji uvádí terminaci v důsledku rekombinace methylových radikálů za vzniku ethanu, nebo v důsledku disproporcionace methylového a isobutylového radikálu za vzniku methanu a isobutenu.

2.3. Pyrolýza 1-butenu

Pyrolýze 1-butenu je v literatuře věnována poměrně značná pozornost^{30–36}. Často je v literatuře 1-buten srovnáván s 2-butenem^{37–42}. Rovněž je možné nalézt publikace zabývající se srovnáním s nasycenými C4 uhlovodíky¹⁹.

Autoři se vzájemně shodují, že hlavními produkty pyrolýzy 1-buteny jsou methan, propylen, butadien a ethylen. V menší míře jsou ve výstupní směsi zastoupeny 2-buteny a ethan.

Pyrolýza 1-buteny se iniciuje zpravidla štěpením vazby C–C mezi třetím a čtvrtým uhlíkem za vzniku propenylového a methylového radikálu. Disociační energie této vazby se pohybuje v rozmezí 247–305 kJ mol⁻¹ (cit.^{20,33}). I přesto, že je v důsledku přítomnosti dvojnásobné vazby oslabena vazba C–H v β-poloze od dvojnásobné vazby, což snižuje její energii na 345 kJ mol⁻¹ (cit.^{43,44}), iniciaci touto cestou autoři v podstatě neuvažují.

V propagační fázi probíhá abstrakce vodíku. Nejpravděpodobnější je reakce, jíž se účastní methylový radikál a 1-buten a vzniká primární a sekundární butenylový radikál. Rychlost vzniku radikálu v allylové poloze je při teplotě 800 °C přibližně 2,6krát větší, než rychlost vzniku primárního radikálu³⁶.

Přenosu vodíku se však může účastnit i propenylový radikál, z něhož vzniká propylen. Přenos vodíku touto cestou je však více než dvacetkrát pomalejší, než za účasti vodíkového, methylového či ethylového radikálu³⁶.

Konkurenční reakci k přenosu vodíku je adice radikálu na dvojnásobnou vazbu. Nejčastěji se aduje methylový radikál a vzniká sekundární pentylový radikál a 2-methylbut-1-yllový radikál.

Z hlediska distribuce pyrolýzních produktů je významná především reakce zahrnující radikál 2-methylbut-1-yllový, jelikož jeho rozpadem preferenčně nevzniknou zpět radikály, které se podílely na jeho vzniku. Tento radikál se tak stabilizuje štěpením a dává vzniknout propyleny a ethylovému radikálu³¹. Pre-exponenciální faktor této adiční reakce je stejný jako pro abstrakci vodíku zahrnující methylový radikál a 1-buten. Liší se však hodnota aktivační energie, která je o 12 kJ mol⁻¹ nižší pro adiční reakci³¹. Je tedy zřejmé, že uvedené adiční reakce budou nabývat významnosti zejména při nižších teplotách pyrolýzy. Adovat se kromě methylového radikálu mohou v podstatě všechny radikály v reakční směsi, zejména radikál vodíkový, propenylový a ethylový, ale i butenylový radikál vzniklý abstrakcí vodíku z 1-buteny.

Jak pro primární, tak pro sekundární butenylový radikál je ale charakteristická zejména stabilizace odštěpením vodíku za vzniku butadienu s aktivační energií kolem 135 kJ mol⁻¹ (cit.^{20,45}). Při vyšších teplotách je možné i energeticky náročnější štěpení vazby C–C mezi druhým a třetím uhlíkem vyžadující aktivační energii o 20 kJ mol⁻¹ vyšší⁴⁶.

Pyrolýza 1-buteny je zakončena některou z terminačních reakcí radikálů. Autoři nejčastěji uvádí terminaci v důsledku rekombinace methylového a butenylového radikálu za vzniku nenasyceného C5 uhlovodíku.

2.4. Pyrolýza 2-buteny

Specifikem pyrolýzy 2-buteny je existence dvou různých isomerů. Někteří autoři se proto v oblasti pyrolýzních reakcí 2-buteny zabývali především isomerací *cis*-isomeru

na isomer *trans*- a stanovením rovnovážného složení těchto dvou isomerů při dané teplotě^{47–51}. Velmi důležitým poznatkem těchto studií je, že pokud současně probíhá i rozklad těchto isomerů, distribuce pyrolýzních produktů je stejná z *cis*- i *trans*-isomeru.

Pozornost byla v literatuře věnována rovněž konstituční isomerii, tedy poloze dvojnásobné vazby a vzájemným přechodům mezi 1- a 2-butenem^{33,52,53}.

Výše zmínění autoři i další, kteří nestudovali přímo isomerační efekty^{32,38,41,54,55}, se zcela shodují, že hlavními produkty pyrolýzy 2-buteny jsou methan, propylen a butadien, v menší míře vzniká rovněž vodík a 1-buten, a při vyšších konverzích pak ethan, ethylen a penteny.

Pyrolýza 2-buteny se iniciuje jak štěpením vazby C–H za vzniku but-2-en-1-yllového radikálu a vodíku, tak štěpením vazby C–C za vzniku methylového a propenylového radikálu. V rozhodnutí, který z těchto způsobů iniciace bude mít majoritní vliv, se autoři zcela zásadně rozcházejí. Důvodem je především určení aktivační energie štěpení vazby C–C, která se pohybuje v rozmezí 298–416 kJ mol⁻¹ (cit.^{19,43,56}). V hodnotách ostatních kinetických parametrů obou způsobů iniciace se autoři shodují: Disociační energie vazby C–H je udávána v rozmezí 355–358 kJ mol⁻¹ (cit.^{32,43,57}) frekvenční faktor pro štěpení vazby C–C resp. C–H je udáván v rozmezí 1·10¹⁵–2·10¹⁵ s⁻¹, resp. 3·10¹⁵–8·10¹⁵ s⁻¹. Obtížnost určení aktivační energie štěpení vazby C–C je dána poměrně snadno probíhající isomerací 2-buteny na 1-buten, která je při teplotě 800 °C více než desetkrát rychlejší než štěpení vazby C–H, a stejnými produkty při štěpení vazby C–C (cit.⁴).

Nehledě na konkrétní vzniklé radikály v iniciační fázi se tyto budou účastnit abstrakce vodíku z 2-buteny za vzniku but-2-en-1-yllového radikálu. Neaktivnějšími radikály budou v tomto případě radikály methylový a vodíkový. Přitom rychlost abstrakce za účasti methylového radikálu je při 800 °C zhruba 80krát pomalejší.

Velmi zajímavá je abstrakce vodíku z 2-buteny za účasti but-2-en-1-yllového radikálu, při níž autoři^{54,57} uvažují vznik 1-buteny. Mechanismus této reakce spočívá v allylové isomeraci butenylových radikálů. Abstrakce vodíku se pak může účastnit kterákoliv molekula v reakční směsi.

Konkurenční reakci k přenosu vodíku je adice radikálu na dvojnásobnou vazbu. Nejčastěji se aduje vodíkový radikál a vzniká sekundární butylový radikál (reakce viz kap 2.1). Dombi a Huhn⁵⁴ uvádějí, že při teplotě kolem 800 °C je rychlost této reakce pouze 3krát nižší než abstrakce vodíku. Popsána byla i adice methylového radikálu za vzniku 3-methylpent-2-yllového radikálu. Její vratná reakce má však v tomto případě zcela dominantní vliv.

V propagační fázi dochází rovněž ke stabilizaci but-2-en-1-yllového radikálu. Kromě jeho účasti v abstrakci vodíku z 2-buteny byly popsány i reakce štěpné a isomerační.

Při reakcích štěpných se takřka výhradně abstrahuje vodíkový atom a vzniká butadien a vodík. Hodnoty kinetických parametrů, které jsou udávány pro tuto reakci, jsou shodné jako pro abstrakci vodíku ze sekundární-

ho butenylového radikálu³². Neodštěpuje se tedy vodík z uhlíku s dvojnou vazbou, ale v důsledku konjugačního efektu dvojný vazby se odštěpuje vodík v β -poloze od dvojný vazby, kde není radikálové centrum.

Isomerační reakci, jejíž podstatou je posun radikálového centra v důsledku konjugace dvojný vazby, vzniká primární či sekundární butenylový radikál (viz schéma 1). Jeho typické pyrolýzní reakce byly popsány v kap. 2.3.

Pyrolýza 2-buteny je zakončena některou z terminálních reakcí všech radikálů v reakční směsi. Autoři nejčastěji uvádí terminaci v důsledku rekombinace but-2-en-1-yllového a methylového radikálu. Při této reakci může v důsledku konjugačního efektu vznikat kromě pentenu i isopenten. Terminace je možná i disproportionační reakcí radikálů v reakční směsi. Takovým radikálem může být např. i but-2-en-1-yllový radikál, jehož disproportionací vzniká 2-buten a butadien.

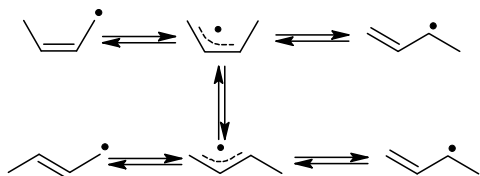


Schéma 1

2.5. Pyrolýza isobutenu

I přesto, že pyrolýza isobutenu není z praktického hlediska příliš významná, v literatuře je jí věnována poměrně značná pozornost. Rychlost přeměny isobutenu v důsledku tepelného rozkladu je ve srovnání s ostatními nenasycenými C4 uhlovodíky nejmenší. Již první studie, které se zabývaly pyrolýzou isobutenu, ukázaly, že hlavními produkty jsou methan, propylen a v menší míře pak vodík, ethylen, acetylen a butadien^{41,42,58,59}. Další studie poté ukázaly, že v podstatné míře vzniká také propylen a propadien⁶⁰⁻⁶². Na základě těchto a dalších studií byl navržen mechanismus tepelného štěpení isobutenu⁶³⁻⁶⁶.

Iniciační reakce pyrolýzy isobutenu je charakterizována štěpením vazby C–C nebo C–H. Přestože první studie^{42,61} navrhovaly iniciaci štěpením vazby C–C o disociační energii 375 kJ mol⁻¹ (cit.⁶⁷), resp. 406 kJ mol⁻¹, za vzniku propenylového a methylového radikálu, další studie^{62,63,67,68} se shodují, že majoritním mechanismem iniciace je štěpení vazby C–H o disociační energii 372 kJ mol⁻¹ (cit.²⁰), resp. 365 kJ mol⁻¹ (cit.⁶⁹), při níž vzniká vodíkový a isobutenylový radikál. V jedné z posledních prací zabývajících se pyrolýzou isobutenu Yasunaga⁶⁶ určil, že rychlost štěpení vazby C–H je při teplotě 800 °C přibližně 10krát vyšší než štěpení vazby C–C.

Vodíkový popř. methylový radikál vzniklý v iniciační fázi se účastní abstrakce vodíku z isobutenu. Odštěpovat se může vodík jak v allylové, tak vinylové poloze. Přitom rychlost abstrakce vodíku v allylové poloze je v obou pří-

padech přibližně 15krát větší než v poloze vinylové⁶⁶. Dále platí, že abstrakce vodíku methylovým radikálem je až o několik řádů pomalejší než abstrakce za účasti vodíkového radikálu. I v případě, že je porovnáváno odštěpení vodíku ve vinylové poloze radikálem vodíkovým a v allylové poloze methylovým radikálem, stále je rychlost abstrakce vodíkovým radikálem o řád větší. Navíc je methylový radikál spotřebováván v konkurenční adiční reakci, která je oproti vodíkové abstrakci silně preferována. Při této reakci může vzniknout sigma vazba se kterýmkoli uhlíkem, který tvoří dvojnou vazbu, ale vzhledem k vyšší aktivační energii adice methylového radikálu na více stericky bráněný uhlík, je tento způsob majoritní při vyšších teplotách pyrolýzy⁷⁰. Vzniklé pentylové radikály se mohou stabilizovat odštěpením vodíku za vzniku nenasycených C5 uhlovodíků.

Isobutenylové radikály vzniklé iniciační reakcí a abstrakcí vodíků z isobutenu se stabilizují štěpením vazby C–C v β -poloze od radikálového centra. Zatímco při štěpení allylového radikálu vzniká propadien, štěpením vinylového radikálu vzniká propylen. Mezi těmito dvěma produkty však existuje rovnovážná reakce a tak může za podmínek pyrolýzy přecházet jeden produkt na druhý⁷¹ (schéma 2).

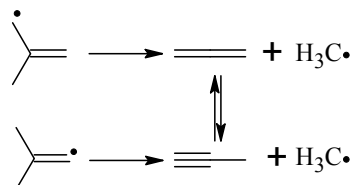


Schéma 2

Z termodynamického hlediska je preferován vznik propylynu jak odštěpením methyly, tak rovnovážnou reakcí z propadienu. Na druhou stranu se však velmi nestabilní vinylový radikál účastní isomerační reakce, díky níž přechází na allylový radikál.

Velmi důležitou isomerační reakcí isobutenylového radikálu je rovněž reakce, při níž vznikají lineární butenylové radikály. Mechanismus této reakce spočívá v přesunu methylové skupiny^{66,72,73} (schéma 3).

Aktivační energie nutná k přesunu methylové skupiny isobutenylového radikálu za vzniku 1-butenylového resp. 2-butenylového radikálu v allylové poloze je 293 kJ mol⁻¹ resp. 230 kJ mol⁻¹ (cit.^{66,73}). Srovnáním hodnot aktivačních energií isomerace a štěpení vazby C–C v β poloze od radikálového centra (213 kJ mol⁻¹ (cit.⁶⁶) či 245 kJ mol⁻¹ (cit.⁴⁶)) je zřejmé, že v případě isobutenu si mohou tyto dva pochody vedoucí ke stabilizaci radikálů vzájemně volně konkurovat.



Schéma 3

Pyrolýza isobutenu je zakončena některou z terminačních reakcí radikálů v reakční směsi. Autoři nejčastěji uvádí terminaci v důsledku rekombinace isobutenylového popř. allylového radikálu s radikálem methylovým či vodíkovým.

3. Kopyrolýza uhlovodíků C4

Uhlovodíky obsažené v pyrolyzované surovině se při ethylenové pyrolýze často vzájemně ovlivňují, a proto je účelné studovat chování směsi jako celku i vzájemné interakce mezi kopyrolyzovanými uhlovodíky a jejich radikály. V této kapitole budou proto postupně rozebrány jednotlivé C4 uhlovodíky a bude diskutováno, jak jsou ovlivněny kopyrolyzovaným uhlovodíkem a naopak, jak ovlivňují jeho chování. Důraz bude kladen na ovlivnění konverze a distribuce pyrolýzních produktů.

3.1. Kopyrolýza butanu

V pracích zabývajících se kopyrolýzou butanu převažují studie hodnotící směsi butanu s isobutanem, případně propanem a ethanem. Nejprve se autoři zabývají efektem kopyrolyzovaných uhlovodíků na konverzi jednotlivých komponent ve směsi. Shrnutí těchto studií včetně efektu nenasycených uhlovodíků a aromátů poskytuje tab. I, která uvádí, jak byla ovlivněna konverze butanu uhlovodíkem kopyrolyzovaným a současně jak butan ovlivnil konverzi tohoto uhlovodíku.

Z tabulky je zřejmé, že výsledky autorů se v některých případech zcela rozcházejí. To je pravděpodobně dáno podmínkami a rozdílnými aparáty, při nichž bylo testování směsí provedeno.

V prvních pracích zabývajících se tématikou ovlivnění konverze Illés^{79,86} navrhuje, že konverzi i distribuci produktů kopyrolýzy butanu s isobutanem je možné vyjádřit jako sumu konverzi resp. výtěžků pyrolýzních produktů váženou molárním zastoupením jednotlivých komponent ve vstupní směsi. S tímto částečně nesouhlasí Murata a spol.⁸⁰, kteří navrhli, že tímto způsobem je sice možné vypočítat distribuci pyrolýzních produktů, avšak konverze je významně ovlivněna. Přitom nelze tvrdit, že reaktivnější uhlovodík ve směsi, tedy ten, který při pyrolýze jeho samého dosahoval vyšší konverze než druhý kopyrolyzovaný uhlovodík, urychluje přeměnu uhlovodíku kopyrolyzovaného za současné inhibice přeměny jeho samotného. Místo toho je reaktivnější uhlovodík ovlivněn kopyrolyzovaným uhlovodíkem jen velmi málo. Pro simulaci konverze proto autoři navrhuji výpočet na základě koncentrace vodíkových, methylových a ethylových radikálů ve směsi. Se závěry této studie souhlasí i Froment a spol.⁷⁴, kteří studovali pyrolýzu binárních i ternárních směsí butanu s isobutanem, propanem a ethanem. Ve své práci uvádějí, že konverze butanu je vždy větší, než u pyrolýzy čisté látky. Shodují se s Muratou, že ne vždy je konverze kopyrolyzovaného partnera menší v důsledku zvýšení konverze butanu. Tento efekt je sledován pouze u ethanu. Pro hodnocení selektivity Froment zavádí tzv. selektivitu založe-

Tabulka I

Vzájemné ovlivnění konverzí kopyrolyzovaných uhlovodíků při pyrolýze binárních směsí butanu

Směs	Poměr složek, % (m/m)	Teplota, °C	Tlak, kPa	Efekt	Lit.
Ethan / butan	23; 48 ;73	750–800	152	silná iniciace / silná inhibice	74
	–	807–923	101–172	žádný	75
	< 25	700–850	–	– / iniciace	76
	> 25	700–850	–	– / inhibice	76
	12,7 – 82,2	800	101	– / iniciace	77, 78
Propan / butan	25 – 75	750–800	152	slabá iniciace / žádný	74
Butan / isobutan	50	640–790	101	slabá inhibice / slabá iniciace	79
	50	660	101	slabá inhibice / silná iniciace	80
	25, 50, 75	750–800	152	slabá inhibice / slabá iniciace	74
	50	735–845	131	žádný	81
	–	807–923	101–172	žádný	75
Butan / ethylen	0–33	520	50	– / slabá iniciace	82
Butan / propylen	0–39	520	50	– / inhibice	82
Butan / 1-buten	0,5–10	548–645	3	– / žádný	83
Butan / 2-buten	0,5–10	548–645	3	– / žádný	83
Butan / isobuten	0–100	650–890	4–27	iniciace / inhibice	84
Butan / toluen	0,2	1100	–	iniciace / –	85

nou na globální selektivitu. Tato selektivita již oproti předšlým autorům sice uvažuje změnu konverze jednotlivých uhlovodíků v důsledku kopyrolýzy, neuvažuje však i ovlivnění selektivity jednotlivých složek. Froment se zabýval kopyrolýzou butanu i v další studii²⁵, v níž se spoluautory navrhl model pyrolýzy binárních směsí, který vycházel z mechanistických modelů štěpení čistých komponent.

Dále se autoři^{87–89} zabývají pyrolýzou butanu ve směsích s větším počtem plynných uhlovodíků, tedy zejména LPG. Tito autoři se obecně shodují, že kopyrolýzou je vždy ovlivněna jak konverze, tak i distribuce produktů jednotlivých složek ve směsi. Pyrolýze LPG je věnována samostatná kapitola 3.6.

3.2. Kopyrolýza isobutanu

Jak již bylo ukázáno v předchozí kapitole, isobutan je pyrolýzován nejčastěji ve směsi s butanem. Rovněž se ukazují studie kopyrolýzy s propanem, ethanem, vyššími alkany, alkeny a aromáty. Výsledky těchto studií s ohledem na vliv kopyrolýzy na konverzi testovaných uhlovodíků jsou uvedeny v tab. II.

Podrobně je kopyrolýza isobutanu studována především v práci Muraty a spol.⁸⁰, v níž jsou kromě směsi isobutanu s butanem studovány i směsi isobutan – propan a isobutan – neopentan. Zatímco ve směsi s propanem je isobutan lépe štěpitelná složka, ve směsi s neopentanem je složkou méně štěpitelnou. V závislosti na použitých podmínkách (poměr složek, teplota) však dochází ke zvýšení konverze isobutanu při pyrolýze obou směsí. Na základě

výpočtu přes koncentraci aktivních radikálů autoři uvádějí, že při teplotě 660 °C a ekvimolárním poměru složek je rychlost štěpení isobutanu větší 3krát ve směsi s propanem a 52krát ve směsi s neopentanem. Současně uvádějí, že rychlost štěpení pro kopyrolýzu uhlovodíku není možné předpovědět pouze na základě použití dat z pyrolýzy čistých látek. Srovnání této studie poskytuje práce Shevel'kové a spol.⁸¹, která však uvádí efekty kopyrolýzy pouze kvalitativně. S Muratou se i přesto shoduje pouze částečně.

V literatuře se objevuje rovněž kopyrolýza isobutanu s vodíkem⁹¹. Při zachování konstantního parciálního tlaku je postupně zvyšována koncentrace vodíku. Vyšší koncentrace vodíku má za následek zvýšení rychlosti štěpení isobutanu, zvýšení výtěžku propanu a snížení výtěžku isobutenu. Nutno však podotknout, že experimenty byly provedeny při teplotě 550–580 °C. Při vyšších teplotách nebudou sledované efekty tak markantní.

3.3. Kopyrolýza 1-butenu

Kopyrolýza 1-butenu se objevuje v literatuře jen sporadicky. Diskutován je zejména inhibiční efekt 1-butenu na konverzi kopyrolýzovaného uhlovodíku, popř. autoři studují kopyrolýzu 1-butenu s ohledem na vznik aromátů. V pracích zabývajících se efekty na konverzi byla popsána zejména kopyrolýza s ethanem^{83,92,93}. Zatímco podle Lavrovskiiho a spol.⁹² byly konverze i distribuce produktů ovlivněny jen velmi málo, dle Stepukhoviče a Krola⁸³ způsobuje 1-buten zpomalení rychlosti pyrolýzy ethanu. Tento inhibiční efekt 1-butenu autoři vysvětlují tím, že významným produktem pyrolýzy 1-butenu je propylen,

Tabulka II

Vzájemné ovlivnění konverzí kopyrolýzovaných uhlovodíků při pyrolýze binárních směsí isobutanu

Směs	Poměr složek, % (m/m)	Teplota, °C	Tlak, kPa	Efekt	Lit.
Ethan/isobutan	–	807–923	101–172	žádný	75
	< 25	700–850	–	– / iniciace	76
	> 25	700–850	–	– / inhibice	76
	14; 30; 52	755–856	13	inhibice / iniciace	81
Propan/isobutan	57	660; 686	101	slabá iniciace / silná iniciace	80
	30	660	101	žádný / iniciace	80
	57	651	101	slabá inhibice / silná iniciace	80
	50; 86	749–855	13	inhibice / iniciace	81
	10	749–855	13	slabá inhibice / žádný	81
Isobutan/neopentan	55	721–860	13	žádný	81
	55	660	101	žádný / iniciace/	80
Isobutan/ethylen	10–30	470	10–13	– / inhibice	90
Isobutan/propylen	10–30	470	10–13	– / silná inhibice	90
Isobutan/2-buten	10–30	470	10–13	– / silná inhibice	90
Isobutan/2-methylbut-2-en	10–30	470	10–13	– / silná inhibice	90
Isobutan/toluen	0,15	1100	–	iniciace /–	85

jehož inhibiční efekt je obecně známý^{82,84,90,94,95}. Konverze ethanu je tedy snížena v podstatě v důsledku působení propylenu. Jejich teorii dále podkládají tím, že při kopyrolýze 1-buteny s propanem a 1-buteny s butanem k inhibičnímu efektu působením 1-buteny nedochází. To je dáno tím, že propylen je podstatným produktem pyrolýzy propanu i butanu. Změna výtěžku propylenu v důsledku přítomnosti 1-buteny má tak na celkovou rychlost procesu zanedbatelný vliv. Kalinenko a spol.⁹³ se naopak zabývali působením ethanu na 1-buten a uvádí, že celková rychlost přeměny 1-buteny byla pro směsi s 15 mol.% a 2 mol.% butenu v ethanu v obou případech přibližně dvakrát větší, než při pyrolýze čistého 1-buteny.

Práce zabývající se kopyrolýzou 1-buteny s ohledem na vznik aromátů jsou charakteristické pyrolýzou za delších reakčních časů^{96,97}. Studována byla např. kopyrolýza propylenu s 1- a 2-butenem s cílem dosažení maximálního výtěžku benzenu⁹⁶. Bylo zjištěno, že výtěžek benzenu není závislý na poloze dvojně vazby C4 uhlovodíků. Na druhou stranu je však silně závislý na použitých podmínkách, kdy při vyšších teplotách (kolem 900 °C) a delších reakčních časech (nad 8 s) benzen kondenzuje za vzniku naftalenu a vyšších aromátů popř. uhlíkatých úsad. Tarasenkova⁹⁷ studovala kopyrolýzu butadienu se směsí 1- a 2-butenů. Hlavními produkty byly ethylbenzen a xyleny, přičemž poměr těchto produktů byl přibližně stejný jako poměr 1- a 2-buteny, což odpovídá předpokladu, že hlavním produktem reakce 1-buteny s butadienem je ethylbenzen a produktem reakce 2-buteny s butadienem je *o*-xylen. To však platí pouze při ostrých podmínkách. Při menších reakčních časech je možné zachytit i prekurzory těchto produktů, tedy 4-ethylcyklohexen a 4,5-dimethylcyklohexen³⁸.

3.4. Kopyrolýza 2-buteny

Kopyrolýza 2-buteny je v literatuře studována především s ohledem na jeho inhibiční efekt na konverzi kopyrolyzovaného uhlovodíku. Stepukhovich a Krol⁸³ popisují kopyrolýzu 2-buteny s ethanem, propanem a butanem. Stejně tak jako v případě 1-buteny je rychlost přeměny ethanu inhibována, zatímco u propanu a butanu prakticky není ovlivněna. Tento závěr se neshoduje s prací Dombiho a Huhna⁵⁴, kteří označují inhibiční efekt 2-buteny na rychlost přeměny propanu jako velmi významný. Navíc je významně ovlivněna i distribuce pyrolýzních produktů. To podle autorů souvisí s přítomností methylallylového radikálu, jehož rychlost vzniku je při kopyrolýze větší, než při pyrolýze čistých látek. Rovněž ve směsi isobutan – 2-buten se projevuje inhibiční efekt 2-buteny na rychlost přeměny isobutanu⁹⁰.

Dále je v literatuře studována kopyrolýza 2-buteny s nenasycenými uhlovodíky^{96,97}. Kromě studií zaměřujících se na vznik aromátů cykloadiční reakcí, které jsou uvedeny společně s kopyrolýzou 1-buteny, je v literatuře popisována i konkurenční reakce k cykloadici, tzv. enová reakce. Při této reakci dochází k adici uhlovodíku s dvojnou vazbou na alken s vodíkovým atomem v allylové poloze. Tato reakce byla autory popsána při

kopyrolýze 2-buteny s ethylenem, při níž kromě produktů, které vznikají při pyrolýze čistých látek, vznikal v důsledku enové reakce 3-methylpent-1-en. Vznik produktů, které by vznikaly adicemi radikálů na dvojnou vazbu, nebyl potvrzen. Rovněž rozdíl mezi *cis*- a *trans*-isomery nebyl významný⁹⁸.

3.5. Kopyrolýza isobuteny

Kopyrolýza isobuteny je v literatuře prostudována ze všech nenasycených C4 uhlovodíků nejvíce. Důvodem je jeho silný inhibiční efekt způsobený adicí aktivních radikálů na isobuten a přítomnost velkého množství velmi stabilních allylových radikálů. Tento efekt je sledován např. v práci Rondeau a spol.⁹⁹ při kopyrolýze isobuteny s isobutanem, kdy je rychlost štěpení isobutanu významně zpomalena. Podrobně se inhibiční efektem zabývá Bach a spol.^{84,94}, v jejichž pracích je srovnáván inhibiční efekt isobuteny a propylenu na ethan, propan a butan. Ve všech případech je propylen silnějším inhibitorem. Na druhou stranu však testované alkany urychlovaly přeměnu obou alkenů. Například pro teplotu 800 °C a ekvimolární směs s isobutenem autoři uvádějí zvýšení rychlosti štěpení isobuteny přibližně 3krát, resp. 5krát pro směs s propanem, resp. butanem.

Popsána byla rovněž kopyrolýza isobuteny s pentanem a isopentanem⁹⁵. V této práci je opětovně srovnáván inhibiční efekt isobuteny a propylenu. V tomto případě je propylen označen jako slabší inhibitor.

Při kopyrolýze isobuteny s hexanem autoři^{100,101} uvádějí, že velikost i povaha efektu závisí na koncentraci isobuteny ve vstupní směsi a na podmínkách pyrolýzy. Při teplotě 595 °C je minimum na křivce rychlosti rozkladu hexanu v závislosti na koncentraci isobuteny při obsahu 1 mol.% isobuteny. Při koncentraci isobuteny větší než 8 mol.% je rychlost rozkladu hexanu větší než při pyrolýze čisté látky. Současně autoři uvádějí, že při nízkých konverzích hexanu má isobuten inhibiční efekt. Naopak při vysokých konverzích hexanu má isobuten akcelerační efekt na konverzi hexanu.

Při kopyrolýze isobuteny s heptanem autoři¹⁰² uvádějí obdobné závěry, jako byly zjištěny při kopyrolýze s hexanem, tj. že velikost i povaha efektu závisí na koncentraci isobuteny ve vstupní směsi a na podmínkách pyrolýzy.

3.6. Pyrolýza LPG

Jako LPG (liquefied petroleum gas) je v této kapitole chápána jakákoli směs plynných uhlovodíků bez ohledu na jejich původ, tj. směs o libovolném obsahu jednotlivých uhlovodíků, včetně uhlovodíků nenasycených. Jelikož binární směsi byly diskutovány v předchozích kapitolách, tato kapitola bude zaměřena na směsi obsahující více než dva uhlovodíky. Z tohoto pohledu je jednou z prvních práce Sundarama a Fromenta¹⁹, v níž je uveden semiempirický model pyrolýzy ternární směsi ethan-propan-butan, který vychází z modelů štěpení čistých komponent a který

je následně srovnán s experimentálně získanými výsledky. Podle autorů je shoda experimentálních a simulovaných dat dostatečná a není zapotřebí upravovat kinetické parametry pro popis chování uhlovodíků ve směsi. Avšak vzhledem k tomu, že kinetické parametry byly v některých případech převzaty od jiných autorů, je někdy nutné volit jejich použití s ohledem na to, že při pyrolýze směsi se mohou některé reakce uplatnit ve větší míře, než při pyrolýze čistých látek. Sundaramův model je srovnáván v práci Denteho a spol.¹⁰³, kteří uvádějí, že shody bylo dosaženo, jen pokud nebylo použito významných extrapolací, což zdůvodňují pouze zjednodušenými reakčními schémata, které Sundaramův model používá.

Bez ohledu na snahu o vytvoření modelu či mechanistického popisu se pyrolýzou LPG zabývají i další autoři^{87,104,105}. Nand a Sarkar¹⁰⁵ ve své práci uvádějí, že i přes interakce mezi uhlovodíky mohla být celková rychlost pyrolýzy LPG i jednotlivých uhlovodíků v něm obsažených popsána rychlostní rovnicí prvního řádu. Přitom kinetické parametry pro jednotlivé uhlovodíky se shodovaly s literaturou. Současně však poukazují na předpoklad krátkých reakčních časů a na použití aparatury zahrnující pulzní dávkování a křemenný reaktor s výplní, což může působit potíže při použití získaných dat v průtočném trubkovém reaktoru. Tomu se autoři následně snaží přiblížit použitím reaktoru bez výplně¹⁰⁴. Pro tento reaktor autoři uvádějí, že hodnoty kinetických parametrů popisující celkovou rychlost pyrolýzy LPG byly v podstatě neměnné, avšak došlo ke zvýšení výtěžku ethyleny a propylenu. Na práci Nanda a Sarkara navázali Aribike a Susu⁸⁷, kteří srovnávají konverzi a distribuci produktů pyrolýzy LPG obsahující i nenasycené uhlovodíky a butanu v trubkovém ocelovém reaktoru. Autoři uvádějí, že konverze butanu při pyrolýze LPG byla větší, než při pyrolýze čisté látky. To je dáno větší koncentrací aktivních radikálů při pyrolýze větvených uhlovodíků, které jsou v testované směsi obsaženy z více než 50 %. Přestože celkové výtěžky požadovaných uhlovodíků, tedy v tomto případě ethyleny a propylenu, zásadně závisí na složení LPG, autoři uvádějí, že pro přiblížení se ideálnímu uhlovodíku, butanu, je nutné pracovat za nižších teplot a kratších reakčních časů s cílem minimalizovat dopad sekundárních reakcí.

4. Závěr

Převážná většina autorů se v literatuře věnuje pyrolýze individuálních uhlovodíků. Studovány byly především nasycené C4 uhlovodíky, jejichž popis pyrolýzních reakcí je oproti nenasyceným uhlovodíkům poměrně jednoduchý. Nenasyceným uhlovodíkům je v literatuře věnována již menší pozornost a popis jejich pyrolýzních reakcí je často ne zcela úplný v důsledku snadno probíhajících molekulárních reakcí, z nichž nejvýznamnější jsou isomerace a při vyšších konverzích také cykloadice. Dále je popis jejich pyrolýzních reakcí komplikován probíhajícími radikálovými adicemi, které jsou nejvýznamnější právě pro krátké nenasycené uhlovodíky.

Ještě menší pozornost je v literatuře věnována kopyrolýzám C4 uhlovodíků. I zde platí, že jsou studovány především směsi nasycených uhlovodíků. V případě nenasycených uhlovodíků se autoři zaměřují především na ovlivnění jejich konverze a na ovlivnění konverze kopyrolýzovaného uhlovodíku. Rovněž bylo ukázáno, že je ovlivněna i selektivita kopyrolýzovaných uhlovodíků, avšak autoři studují vzájemné interakce s ohledem na selektivitu poměrně málo. Autoři se navíc omezují na směsi plyných uhlovodíků a téměř zcela tedy chybí údaje o kopyrolýzách C4 uhlovodíků s uhlovodíky s delším řetězcem. Přitom z průmyslového hlediska je právě kopyrolýza C4 uhlovodíků s vyšší alkanickou surovinou jedním ze způsobů, jak tyto uhlovodíky pyrolýzou zpracovat. Předložená rešerše může napomoci jak při směřování dalšího výzkumu pyrolýzy uhlovodíkové frakce C4, tak při volbě optimálních podmínek pro její zpracování.

LITERATURA

- Gal T., Lakatos B. G.: Chem. Eng. Process. 47, 603 (2008).
- Petru J., Zamostny P., Kolena J.: *Proceedings of the 1st International Conference on Chemical Technology*, 23 (2013).
- Rice F. O.: J. Am. Chem. Soc. 53, 1959 (1931).
- Albright L. F., Crynes B. L., Corcoran W. H.: *Pyrolysis, theory and industrial practice*, Academic Press, New York 1983.
- Pease R. N.: J. Am. Chem. Soc. 50, 1779 (1928).
- Hurd C. D., Spence L. U.: J. Am. Chem. Soc. 51, 3353 (1929).
- Purnell J. H., Quinn C. P.: Proc. R. Soc. London, Ser. A 270, 267 (1962).
- Allara D. L., Edelson D.: Int. J. Chem. Kinet. 7, 479 (1975).
- Powers D. R., Corcoran W. H.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 13, 351 (1974).
- Pease R. N., Durgan E. S.: J. Am. Chem. Soc. 52, 1262 (1930).
- Neuhaus M., Marek L. F.: Ind. Eng. Chem. 24, 400 (1932).
- Steacie E. W. R., Puddington I. E.: Can. J. Res., Sect. B 16, 176 (1938).
- Crawford V. A., Steacie E. W. R.: Can. J. Chem. 31, 937 (1953).
- Hepp H. J., Frey F. E.: Ind. Eng. Chem. 45, 410 (1953).
- Sundaram K. M., Froment G. F.: Chem. Eng. Sci. 32, 609 (1977).
- Blakemore J. E., Barker J. R., Corcoran W. H.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 12, 147 (1973).
- Illes V.: Acta Chim. (Budapest) 59, 35 (1969).
- Blakemore J. E., Corcoran W. H.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 8, 206 (1969).
- Sundaram K. M., Froment G. F.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 17, 174 (1978).
- Luo Y. R.: *Handbook of Bond Dissociation Energies*

- in Organic Compounds*, CRC Press, New York 2002.
21. Illes V.: *Acta Chim. (Budapest)* 67, 339 (1971).
 22. Fusy J., Martin R., Dzierzynski M., Niclause M.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3783 (1966).
 23. Konar R. S., Purnell J. H., Quinn C. P.: *J. Chem. Soc. A* 1543 (1967).
 24. Konar R. S., Marshall R. M., Purnell J. H.: *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 1007 (1973).
 25. Sundaram K. M., Froment G. F.: *Chem. Eng. Sci.* 32, 609 (1977).
 26. Seres L., Marta F., Kiss A.: *Acta Phys. Chem.* 15, 115 (1969).
 27. Billaud F., Baronnet F.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 10, 181 (1987).
 28. Wang X. L., Gomez M. F., De Saegher J. J., Froment G. F., Woerde H. M.: *Erdoel, Erdgas, Kohle* 112, 28 (1996).
 29. Lide D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84. vyd. CRC Press, New York 2003.
 30. Kunugi T., Tominaga H., Abiko S., Uehara K., Ohno T.: *Kogyo Kagaku Zasshi* 70, 1477 (1967).
 31. Bryce W. A., Kebarle P.: *Trans. Faraday Soc.* 54, 1660 (1958).
 32. Shibatani H., Kinoshita H.: *Sekiyu Gakkaishi* 17, 226 (1974).
 33. Kerr J. A., Spencer R., Trotman-Dickenson A. F.: *J. Chem. Soc.* 6652 (1965).
 34. Sehon A. H., Szwarc M.: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 202, 263 (1950).
 35. Sehon A. H., Szwarc M.: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 202, 263 (1950).
 36. Shibatani H., Kinoshita H.: *Nippon Kagaku Kaishi* 1005 (1973).
 37. Walter McCarthy W., Turkevich J.: *J. Chem. Phys.* 12, 461 (1944).
 38. Sakai T., Soma K., Sasaki Y., Tominaga H., Kunugi T.: *Adv. Chem. Ser.* 97, 68 (1970).
 39. Leftin H. P.: *Adv. Chem. Ser.* 183, 21 (1979).
 40. Powers D. R., Corcoran W. H.: *ACS Symp. Ser.* 32, 117 (1976).
 41. Hurd C. D., Goldsby A. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1812 (1934).
 42. Molera M. J., Stubbs F. J.: *J. Chem. Soc.* 381 (1952).
 43. Dean A. M.: *J. Phys. Chem.* 89, 4600 (1985).
 44. McMillen D. F., Golden D. M.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33, 493 (1982).
 45. Janoschek R., Rossi M. J.: *Int. J. Chem. Kinet.* 36, 661 (2004).
 46. Saeys M., Reyniers M.-F., Marin G. B., Van Speybroeck V., Waroquier M.: *AIChE J.* 50, 426 (2004).
 47. Kistiakowsky G. B., Smith W. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 58, 766 (1936).
 48. Anderson W. F., Bell J. A., Diamond J. M., Wilson K. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2384 (1958).
 49. Rabinovitch B. S., Michel K. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5065 (1959).
 50. Cundall I. R. B., Palmer T. F.: *Trans. Faraday Soc.* 57, 1936 (1961).
 51. Alfassi Z. B., Golden D. M., Benson S. W.: *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 991 (1973).
 52. Alfassi Z. B., Benson S. W.: *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 879 (1973).
 53. Gorton P. J., Walsh R.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 783 (1972).
 54. Dombi A., Huhn P.: *Int. J. Chem. Kinet.* 18, 313 (1986).
 55. Gierczak T., Gawlowski J., Niedzielski J.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 36, 435 (1988).
 56. Jeffers P., Bauer S. H.: *Int. J. Chem. Kinet.* 6, 763 (1974).
 57. Richard C., Martin R.: *Int. J. Chem. Kinet.* 17, 389 (1985).
 58. Hurd C. D., Spence L. U.: *J. Am. Chem. Soc.* 51, 3561 (1929).
 59. Tropsch H.: *Ind. Eng. Chem.* 28, 581 (1936).
 60. Rice F. O., Wall L. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3967 (1950).
 61. Rice F. O., Haynes W. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 964 (1948).
 62. Szwarc M.: *J. Chem. Phys.* 17, 292 (1949).
 63. Leftin H. P., Cortes A.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 11, 613 (1972).
 64. Lyadova Y. I., Vedenev V. I., Voevodskii V. V.: *Proc. Acad. Sci. U.S.S.R., Sect. Phys. Chem.* 114, 433 (1957).
 65. Stepukhovich A. D., Mitenkov F. M.: *Sb. Statei Obshch. Khim.* 1, 234 (1953).
 66. Yasunaga K., Kuraguchi Y., Ikeuchi R., Masaoka H., Takahashi O., Koike T., Hidaka Y.: *Proc. Combust. Inst.* 32, 453 (2009).
 67. Bradley J. N., West K. O.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 72, 558 (1976).
 68. Benson S. W.: *Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*, J. Wiley, New York 1976.
 69. Santhanam S., Kiefer J. H., Tranter R. S., Srinivasan N. K.: *Int. J. Chem. Kinet.* 35, 381 (2003).
 70. Curran H. J.: *Int. J. Chem. Kinet.* 38, 250 (2006).
 71. Hidaka Y., Nakamura T., Miyauchi A., Shiraishi T., Kawano H.: *Int. J. Chem. Kinet.* 21, 643 (1989).
 72. Gasser M., Bach A., Chen P.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1133 (2008).
 73. Zhang Y., Cai J., Zhao L., Yang J., Jin H., Cheng Z., Li Y., Zhang L., Qi F.: *Combust. Flame* 159, 905 (2012).
 74. Froment G. F., Van De Steene B. O., Vanden Berghe P. J., Goossens A. G.: *AIChE J.* 23, 93 (1977).
 75. Davis H. G., Farrell T. J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 12, 171 (1973).
 76. Popa L., Bolocan I., Cuiban F.: *Rev. Chim. (Bucharest)* 36, 101 (1985).
 77. Efremova M. V., Kashevarov L. A., Koreneva T. N., Magaril R. Z.: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Neft Gaz* 21, 43 (1978).
 78. Shevel'kova L., Gusel'nikov L., Bach G., Tsimmer-

- mann G.: Usp. Khim. 61, 792 (1992).
79. Illes V.: Acta Chim. (Budapest) 72, 117 (1972).
 80. Murata M., Takeda N., Saito S.: J. Chem. Eng. Jpn. 7, 286 (1974).
 81. Shevel'kova L. V., Vedeneeva L. M., Shishkina I. N., Nametkin N. S., Bakh G., Zychlinski W.: Neftekhimiya 26, 59 (1986).
 82. Echols L. S., Pease R. N.: J. Am. Chem. Soc. 61, 1024 (1939).
 83. Stepukhovich A. D., Krol I. K.: Zhur. Fiz. Khim. 30, 1718 (1956).
 84. Bach G., Nowak S., Kalinenko R. A., Lavrovskii K. P., Shevel'kova L. V., Belostotskii M. G., Feigin E. A.: Z. Chem. 15, 165 (1975).
 85. Scott E. J. Y.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 6, 72 (1967).
 86. Illes V.: Acta Chim. (Budapest) 72, 133 (1972).
 87. Aribike D. S., Susu A. A.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 14, 37 (1988).
 88. Towfighi J., Niaei A., Karimzadeh R., Saedi G.: Korean J. Chem. Eng. 23, 8 (2006).
 89. Nabavi R., Niaei A., Salari D., Towfighi J.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 80, 175 (2007).
 90. Billaud F., Baronnet F., Niclaude M.: Can. J. Chem. 63, 2869 (1985).
 91. Brooks C. T.: Trans. Faraday Soc. 62, 935 (1966).
 92. Lavrovskii K. P., Kalinenko R. A., Shevel'kova L. V.: *Proceedings of 8th World Petroleum Congress* (Appl. Sci. Publ. Ltd.), 4, 357, London 1971.
 93. Kalinenko R. A., Shevel'kova L. V., Lavrovskii K. P., Vedeneeva L. M.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 179, 1102 (1968).
 94. Bach G., Nowak S., Korochuk S. I., Kalinenko R. A.: Kinet. Katal. 15, 1103 (1974).
 95. Zykova G. I., Stepukhovich A. D.: Kinet. Katal. 11, 1371 (1970).
 96. Mayer R.: Chem. Tech. (Leipzig, Ger.) 6, 70 (1954).
 97. Tarasenkova E. M.: Trudy Leningrad. Inzhener.-Ekon. Inst. 123 (1955).
 98. Richard C., Scacchi G., Back M. H.: Int. J. Chem. Kinet. 10, 307 (1978).
 99. Rondeau J. A., Baronnet F., Niclaude M.: C. R. Acad. Sci., Ser. C 274, 668 (1972).
 100. Gorokhovskii A. V., Stepukhovich A. D., Kostin E. V.: Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 24, 915 (1981).
 101. Gorokhovskii A. V., Stepukhovich A. D., Kostin E. V.: Zh. Fiz. Khim. 55, 335 (1981).
 102. Gorokhovskii A. V., Stepukhovich A. D.: Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 24, 805 (1981).
 103. Dente M., Ranzi E., Goossens A. G.: Comput. Chem. Eng. 3, 61 (1979).
 104. Nand S., Mann R. S., Sarkar M. K.: Chem. Eng. J. 19, 251 (1980).
 105. Nand S., Sarkar M. K.: Chem. Eng. J. 17, 183 (1979).

J. Petrů and P. Zámostný (*Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague*): **C4 Hydrocarbon Fraction as a Feedstock for Steam Cracking**

Due to the market demand of C4 hydrocarbon fraction in recent years, it is often necessary to recycle this fraction back to the steam-cracker, in order to obtain more profitable products. However, the behavior of this feedstock is quite untypical due to the presence of light unsaturated hydrocarbons, which appear in the reactor as reactants and not as products, as in the usual case. The present paper overviews available published information on the behavior of C4 hydrocarbons during pyrolysis and copyrolysis with other compounds. The scission and other pyrolysis reaction mechanisms of C4 hydrocarbons are described in detail. Moreover, we report on how the behavior of C4 hydrocarbons is influenced by the co-pyrolyzed hydrocarbon and vice versa, regarding the conversion and pyrolysis product selectivity. Special attention is paid to unsaturated hydrocarbons as they influence the reactivity and product distribution of the pyrolyzed feedstock most.