

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. И. Кудрявцева, В. И. Веденеев и О. М. Ниязян

Кинетика и механизм термического распада этана
 (высокотемпературная область)

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР А. Налбандяном 17/1 1964)

Термическому крекингу индивидуальных углеводородов и их смесей посвящено огромное число исследований. Однако макрокинетические закономерности крекинга содержат в себе много неясных моментов. В частности, не находит объяснения сложная зависимость начальных скоростей крекинга от давления, природа самоторможения, действия ингибиторов и т. д.

В настоящей работе делается попытка понять природу зависимости начальной скорости крекинга углеводородов от начального давления на примере термического распада этана.

В нашей работе ⁽¹⁾ мы предположили, что в условиях термического распада этана скорость зарождения радикалов сама зависит от

давления $K_0 = \frac{K \cdot p}{b + p}$, где

K — истинная мономолекулярная константа распада молекулы этана на два метильных радикала.

b — отношение константы распада активированной молекулы этана к константе скорости ее дезактивации.

Для суммарной скорости крекинга этана мы получили выражение.

$$r^2 = \frac{\frac{K \cdot K_1 K_2}{K_3} p^3}{(b + p) \left(1 + \frac{K_4}{K_3} \frac{K_2}{K_1} p \right)}, \quad (1)$$

где K_1 — константа скорости реакции $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$

K_2 — константа скорости реакции $H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$

K_3 — константа скорости реакции $H + C_2H_5 \rightarrow$ обрыв

K_4 — константа скорости реакции $C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow$ обрыв

В напечатанной недавно работе Пурнела и Квина ⁽²⁾ по изучению крекинга бутана авторы обнаружили, что константа скорости распада этильного радикала также зависит от давления. Учет такого распада этильного радикала приводит к следующему выражению для начальной скорости крекинга этана:

$$r^2 = \frac{\alpha P^3}{(b + b' + P) [1 + \gamma \beta (b' + P)]}, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{K_4 K_1 K_2}{K_3},$$

$$\gamma = \frac{K_4}{K_3}; \quad \beta = \frac{K_2}{K_1}.$$

или

$$\frac{P^3}{r^2} = \frac{(b + b' + P) [1 + \gamma \beta (b' + P)]}{\alpha}. \quad (3)$$

Задачей нашей работы было проверить гипотезу о зависимости скорости распада этана от давления. Зависимость изучалась в высокотемпературной области, где возрастает вероятность того, что член $\frac{K_2 P}{K_1}$ невелик по сравнению с единицей. Тогда в первом приближении

$$r^2 = \frac{\alpha P^3}{b + b' + P}.$$

Крекинг этана проводился в обычной статической вакуумной установке. Температура в кварцевом реакционном сосуде поддерживалась постоянной ($\pm 0,2^\circ$) с помощью терморегулятора ЭТ-6 и измерялась термопарой хромель-алюмель.

Исходный этан получался электролизом раствора уксуснокислого натрия, тщательно очищался от возможных примесей олефиновых углеводородов пропусканием через концентрированную H_2SO_4 , бромную воду и раствор $NaOH$. От следов воздуха этан очищался многократным перемораживанием и откачкой.

Скорость крекинга этана определялась по изменению общего давления, которое измерялось мембранным манометром и с помощью фоторегистра записывалось на фотобумаге.

Начальная скорость относилась к 0,5% превращения.

Было изучено изменение начальных скоростей с давлением в интервале давлений 10—700 мм рт. ст. при температурах 622, 630, 636, 655, 670 и $680^\circ C$.

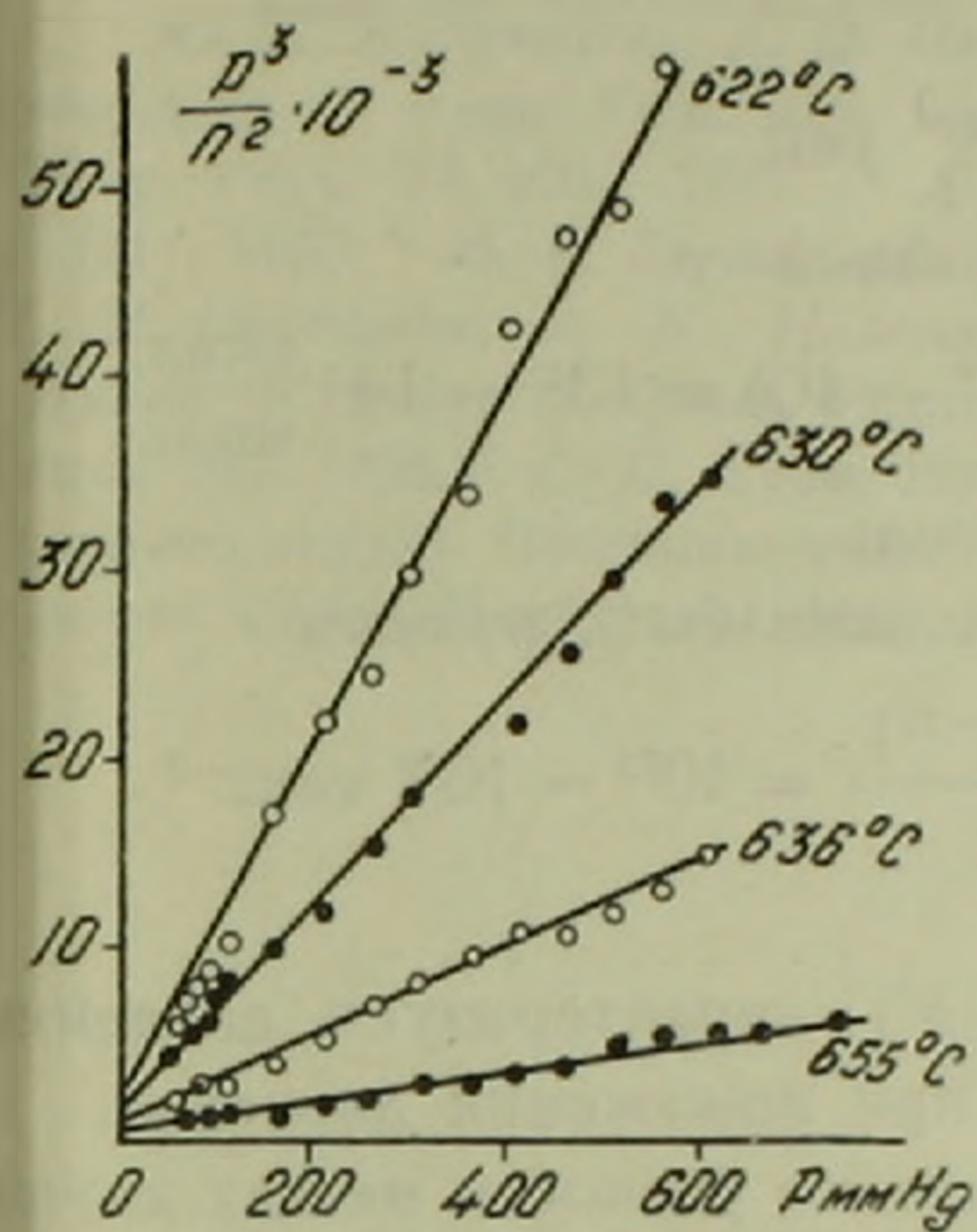
Формула (3) в координатах $\frac{P^3}{r^2}$ представляет собой параболу.

Из фиг. 1 видно, что данные по крекингу этана при температурах 622, 630, 636 и 655° укладываются на прямые линии в координатах $\frac{P^3}{r^2} - P$. Это возможно, если член $\gamma \beta = \frac{K_4}{K_3} \cdot \frac{K_2}{K_1} P$, определяющий параболическую зависимость при этих температурах, невелик по сравнению с единицей. Тогда

$$\frac{P^3}{r^2} = \frac{b + b' + P}{\alpha}. \quad (4)$$

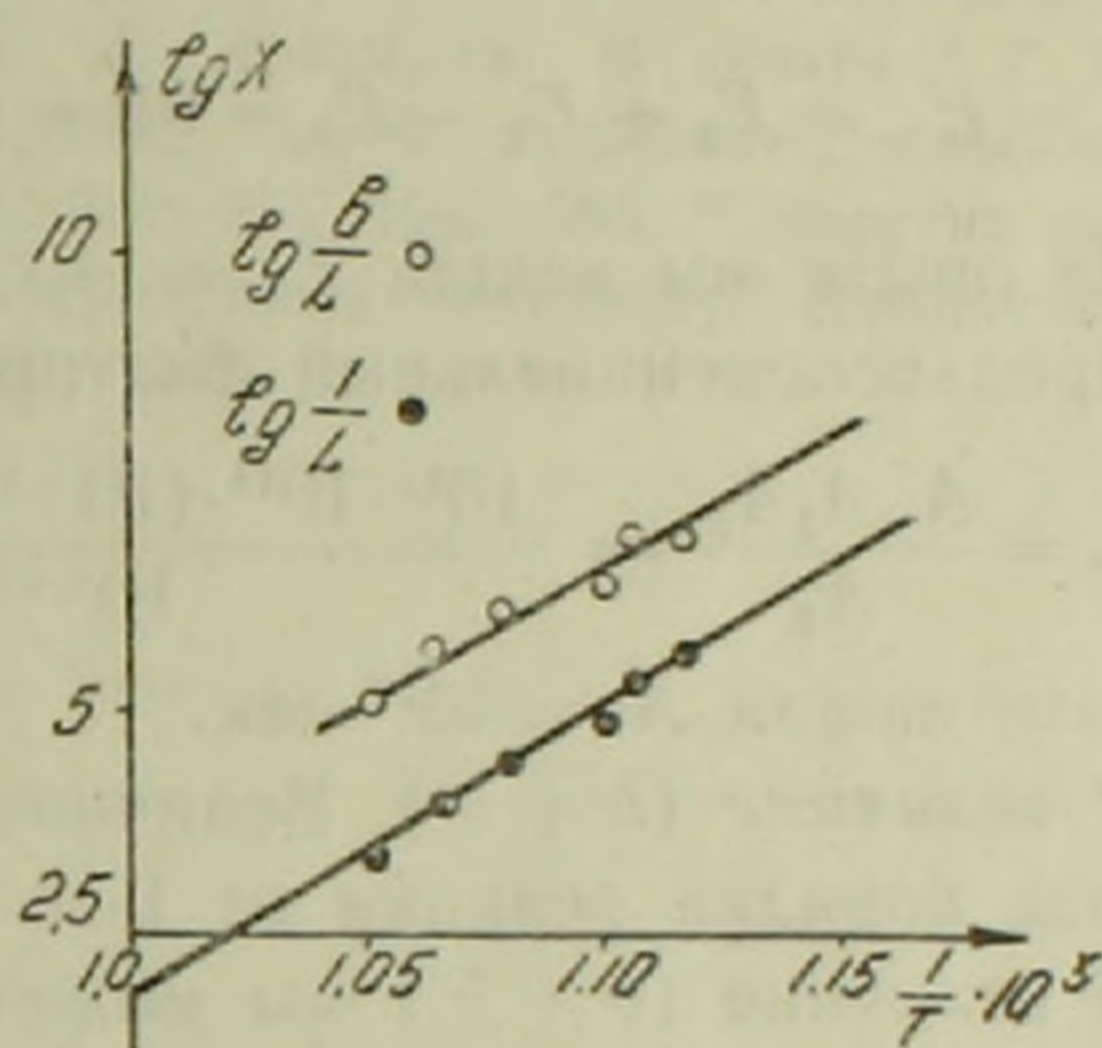
При температурах ниже 620°C параболическая зависимость становится заметной, т. е. член γ^2 соизмеримым с единицей.

На фиг. 2 отложена логарифмическая зависимость от $\frac{1}{T}$ тангенсов угла наклона $\frac{1}{\alpha}$ и отрезков $\frac{b+b'}{\alpha}$, отсекаемых на оси ординат



Фиг. 1.

прямыми в координатах $\frac{P^2}{r^2} - P$.



Фиг. 2.

Тангенсы угла наклона и отрезки изменяются с температурой с энергией активации $E_{\frac{1}{\alpha}} = E_{\frac{b+b'}{\alpha}} = 140 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Предэкспоненты соответственно равны: $A_{\frac{1}{\alpha}} = 10^{-29} \text{ сек.}^{-2}$ $A_{\frac{b+b'}{\alpha}} = 10^{-27.4} \text{ част.}^{-1} \text{ сек.}^{-2}$

Сравним полученные данные с литературными.

А) Энергия активации $E_{\frac{1}{\alpha}}$.

$$\alpha = \frac{K_{\infty} K_1 K_2}{K_{32}}$$

$$K_1 = 10^{14} e^{-40000/RT} \text{ сек.}^{-1} \quad (3,4)$$

$$K_2 = 6 \cdot 10^{-12} e^{-6800/RT} \text{ сек.}^{-1} \text{ част.}^{-1} \quad (5)$$

$$K_3 = 6 \cdot 10^{-11} e^{-9400/RT} \text{ сек.}^{-1} \text{ част.}^{-1} \quad (6)$$

$$K_3 = K_4 = 10^{-10} \text{ част.}^{-1} \text{ сек.}^{-1} \quad (7),$$

предэкспоненциальный фактор A_{∞} вычисляли теоретически ^(7,8) и определяли экспериментально ⁽⁹⁾ $A_{\infty} = 10^{17} \text{ сек.}^{-1}$

Энергия активации E_{∞} должна быть приблизительно равной энергии разрыва $\text{C}-\text{C}$ связи в этане.

При $T = 293^{\circ}$ $D(\text{CH}_3-\text{CH}_3) = 86 \text{ ккал/моль}$ ⁽¹⁰⁾. Энергия разрыва связи зависит от температуры

$$D_1 - D_0 \simeq \left(\frac{n}{2} + 1 \right) RT,$$

где n — увеличение поступательных и вращательных степеней свободы в реакции $C_2H_6 \rightarrow 2 CH_3$.

В области температур, при которых мы работали

$$D_{900} \simeq D_{293} + \left(\frac{6}{2} + 1 \right) \times 2 (900 - 293) = 91000 \text{ кал/мол}$$

$$\text{т. е. } K_{\infty} = 10^{17} e^{-91000/RT} \text{ сек.}^{-1}$$

Энергия активации α должна быть равной

$$E_{\alpha} = E_{\infty} + E_1 + E_2 - E_3 = 91 + 40 + (7 - 10) = 138 - 141 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

На опыте мы нашли $E_{\alpha} = 140$ ккал/моль.

Предэкспоненциальный фактор A_{α} должен быть равным

$$A_{\alpha} = \frac{A_{\infty} A_1 A_2}{A_3} = \frac{10^{17} \cdot 10^{14} \cdot (10^{-11} - 10^{-12})}{10^{-10}} = 10^{30} - 10^{29} \text{ сек.}^{-2}$$

На опыте нашли $A_{\alpha} = 10^{29} \text{ сек.}^{-2}$

О величине $(b + b')$. Величина $(b + b')$ характеризует давление перехода порядка реакции от 1-го к 3/2 при понижении давления.

О величине $(b + b')$ мы можем судить по разности между двумя прямыми линиями в координатах $\lg \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{T}$ и $\lg \frac{b + b'}{\alpha} - \frac{1}{T}$. Из гра-

фика фиг. 2 видно, что прямые практически параллельны, параллельны, разность между ними равна $10^{1.6}$, т. е. $b + b' \simeq 40$ мм рт. ст.

Таким образом, из полученных в настоящей работе результатов следует, что в крекинге этана необходимо учитывать зависимость скорости зарождения от давления.

Выводы: 1) Изучена зависимость начальных скоростей крекинга этана от давления в интервале температур 680—620°C и давлений 10—700 мм рт. ст.

2) Предложена схема термического распада этана, учитывающая зависимость мономолекулярного распада от давления. Схема хорошо объясняет наблюдаемые на опыте закономерности.

Институт химической физики

Академии наук СССР

ՅՈՒ. Ի. ԿՈՒԴՐՅՆՎՅԵՎՍ, Վ. Ի. ՎԵԴԵՆԵՎ ԵՎ Զ. Մ. ՆԻԱՋՅԱՆ

Էթանի թերմիկ քայքայումից կինետիկան և մեխանիզմը (բարձր ջերմաստիճանային միտք)

Ածխաջրածինների կրեկինգի մակրոկինետիկ օրինաչափությունները դեռևս բազմաթիվ չպարզարանված հարցեր են պարունակում: Մասնավորապես չի բաղադրված կրեկինգի սկզբնական արագությունների բարդ կախումը ճնշումից, ինքնաօրգելիման բնույթի ինիցիատորների ազդեցությունը և այլն:

Ներկա աշխատանքում փորձ է արված հասկանալ կրեկինգի սկզբնական արագությունների կախումը ճնշումից՝ էթանի կրեկինգի օրինակի վրա:

Փորձերը կատարված են եղել սովորական «տատիկ վակուում սարքավորման վրա 680—620 -ում: Ճնշումը ռեակցիոն «խտեմում փոփոխվել է 10—700 մմ: Այնպես էլ օդաջարկված է էթանի թերթիկ տարալուծման կախումը ճնշումից: Առաջարկված սխեման ճշգրիտ է բացատրում փորձնական տվյալները և դիտվող օրինաչափությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Դ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ ՈՒ Ն

¹ Ю. И. Кудрявцева, Б. П. Павлов, В. И. Веденеев, ЖФХ (в печати). ² И. Н. Парнелл, С. П. Куин, Proc. Roy. Soc. 270, 267, 1962. ³ С. Бивотер, Е. В. Р. Стеси, J. Chem. Phys. 19, 326, 1951. ⁴ А. Ф. Тротман-Дикенсон, И. А. Керр, J. Chem. Soc. 1611, 1960. ⁵ М. Р. Берли, Д. И. Ле-Рой, J. Chem. Phys. 20, 200, 1952. ⁶ Н. И. Парсамян, А. Б. Налбандян, Э. А. Аракелян, В печати. ⁷ Т. С. Ри, Н. Иринг, Т. Фаско, J. Chem. Phys. 36, 281, 1962. ⁸ А. Ф. Тротман-Дикенсон, Gas kinetics, 125, 1955. ⁹ С. П. Куин, Proc. Roy. Soc. 275, 190, 1963. ¹⁰ Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, справочник под редакцией В. Н. Кондратьева, Изд. АН СССР, 1962.