

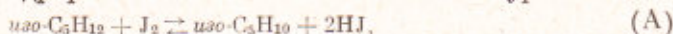
С. В. АДЕЛЬСОН, Г. М. АДЕЛЬСОН-ВЕЛЬСКИЙ, В. И. ВЕДЕНЕЕВ,
И. Г. КАЦНЕЛЬСОН, В. И. НИКОНОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА
ИОДОМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА**

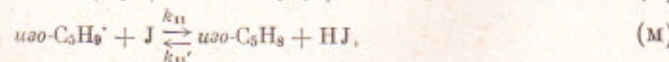
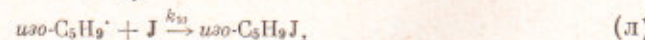
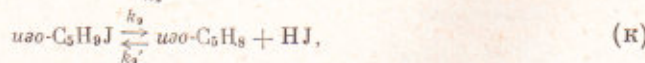
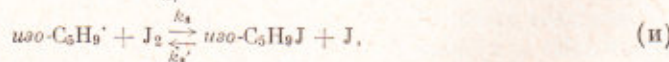
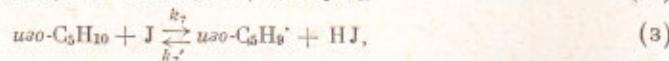
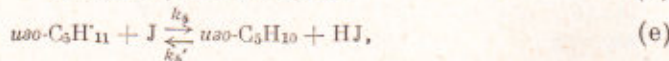
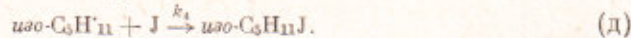
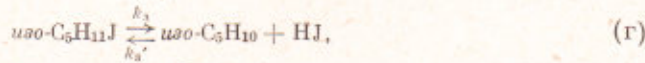
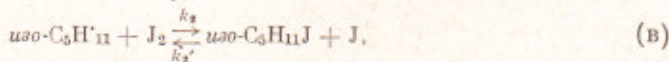
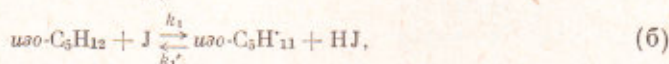
(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 16 IX 1969)

Механизм и кинетика окислительного дегидрирования углеводородов иодом рассматривался рядом авторов (¹⁻⁴). Наиболее полно этот механизм рассмотрен У. Бенсоном. Однако в работах (^{1, 2}) не рассмотрены реакции, протекающие при высоких температурах, а также в присутствии кислорода. Мы проверили применимость механизма Бенсона для дегидрирования изопентана иодом в присутствии кислорода при температуре 500° С. Применимость оценивалась по степени совпадения экспериментальных данных (⁵) с расчетами, полученными на машине БЭСМ-4. При расчетах рассматривалось влияние возможных в этих условиях элементарных химических реакций.

Брутто-реакция дегидрирования изопентана описывается уравнениями

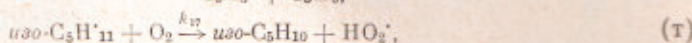
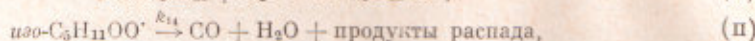
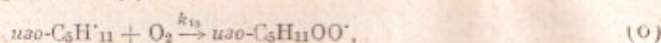


Для расчетов использован следующий механизм



Кроме того, были учтены реакции глубокого окисления изопентана (²), распада алкильного радикала, окисления иодистого водорода и гомогенного

окислительного дегидрирования (6)



Приведенная система реакций определяет систему дифференциальных уравнений

$$dc_i / d\tau = f_i, \quad i = 1, 2 \dots n \quad (1)$$

здесь c_i ($i = 1, 2 \dots n$) — полный перечень веществ, участвующих в реакциях.

Правые части f_i определяются принятой системой реакций. Рассматриваемые реакции бывают двух типов:

1) Линейные реакции (распад одного вещества)



где число компонент, на которое распадается i_1 , может быть и меньше четырех.

2) Квадратичные реакции



Каждая реакция дает слагаемое в правые части дифференциальных уравнений для всех веществ (исходных и конечных). При этом слагаемые

Таблица 1

Значения констант скорости реакции (л/моль-сек)

Константа	lg A	E, ккал/моль	Константа	lg A	E, ккал/моль
k_0	15,65	35,5	k_8'	10,7	7,0
k_0'	12,231	0	k_9	12	33,0
k_1	10,88	21,4	k_9'	6,6	11,5
k_1'	9,0	1,6	k_{10}	9,8	0
k_2	9,0	0,5	k_{11}	9,1	0
k_2'	10,7	13,0	k_{11}'	7,8	28,1
k_3	12,5	36,0	k_{12}	9,0	0
k_3'	6,6	18,0	k_{13}	7,8	0
k_4	9,75	0	k_{14}	13,0	20,0
k_5	9,05	0	k_{15}	11,2	26,6
k_5'	7,7	31,2	k_{15}'	15,0	37,0
k_6	9,2	0	k_{17}	9,0	2,2
k_7	10,8	13,4	k_{18}	8,0	6,0
k_7'	10,0	2,0	k_{19}	10,0	0
k_8	9,0	0			

для исходных веществ являются отрицательными, для конечных — положительными.

Реакция (2) вносит в f_{i_1} слагаемые $-k_i c_{i_1}$, а в $f_{j_1,2,3,4}$ слагаемое $+k_i c_{i_1} m_i$; $j_1, 2, 3, 4$. Реакция (3) вносит в $f_{i_1,2}$ слагаемое $-k_i c_{i_1} c_{i_2} m_i$, а в $f_{j_1,2}$ $+k_i c_{i_1} c_{i_2} m_i$; $j_1, 2$.

Здесь l — номер реакции, m_i ; $j_1, 2, 3, 4$ — стехиометрический коэффициент.

Кинетические константы k_l ($l=1, 2 \dots n$) взяты из литературных источников (^{4, 6-11}) с соответствующей корректировкой (см. табл. 1). Поскольку расчеты велись при большом постоянном разбавлении, общее число молей реагирующих веществ в реакции можно считать практически постоянным.

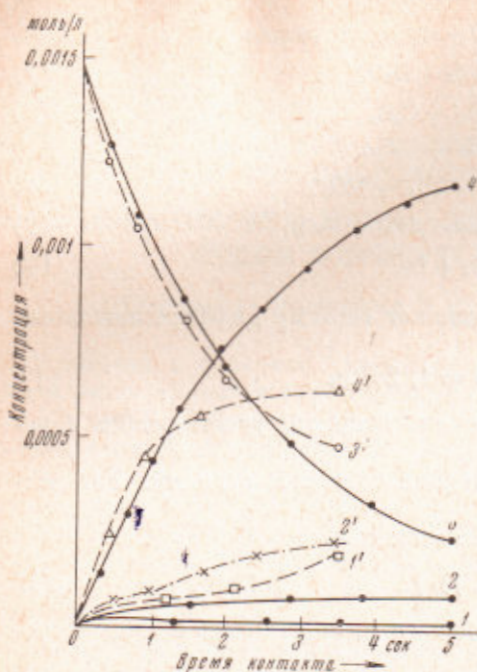


Рис. 1. 1, 2, 3, 4 — расчетные, 1', 2', 3', 4' — экспериментальные кривые. 1 — концентрация изопентенов, 2 — концентрация побочных продуктов (CO , $\text{C}_1 - \text{C}_4$), 3 — концентрация изопентана, 4 — концентрация изопрена. Температура 500° ; молярное соотношение иод: кислород: пары воды: изопентан = $0,11 : 1,05 : 7,8 : 1$

Особенностью дифференциальных уравнений (1) является резко различный масштаб кинетических коэффициентов. Для свободных радикалов они значительно больше, чем для устойчивых веществ. Подобные задачи в настоящее время привлекают внимание исследователей. В частности, один из методов решения предложен в работе (¹²).

Нами эти уравнения решались конечно разностными методами. При таких методах шаг дифференциального уравнения определяется самыми большими коэффициентами. Однако для дифференциальных уравнений (1) соотношение участвующих в реакции промежуточных веществ сначала быстро меняется, после чего очень скоро наступает квазистационарное состояние, при котором скорость превращения веществ определяется малыми константами. При решении таких уравнений наиболее устойчивым и быстрым методом оказался метод обратного шага (¹³) с изменением шага по заданной программе, так

что шаг для квазистационарного состояния был гораздо крупнее шага для начального состояния. Это позволило считать вариант за 10—20 мин.

Расчеты показали, что для дегидрирования изопентана иодом без кислорода в интервале температур $450-550^\circ$ применим механизм Бенсона, дополненный реакцией (с) распада алкильного радикала. В присутствии кислорода совпадение расчетных данных с экспериментальными имеет место при учете реакций глубокого окисления, окислительного дегидрирования и дальнейших превращений радикала HO_2^* (см. рис. 1). При этом реакциями рекомбинации и диспропорционирования радикалов (д) — (ж) и (л) — (н) можно пренебречь.

Совпадение расчетных и экспериментальных данных наблюдается для конверсии изопентана и восходящей ветви кривой накопления изопрена. Затем экспериментальная кривая накопления изопрена проходит через максимум, что свидетельствует о расходовании изопрена. Анализ наших экспериментальных данных позволяет объяснить перелом на кривой накопления изопрена частичной его полимеризацией с образованием смолообразных продуктов уплотнения (см. табл. 2), при этом наблюдается перераспределение водорода с образованием изопентенов. Этим можно объяснить возрастание экспериментального значения выхода изопентенов во времени, в отличие от теоретической кривой накопления изопентенов, которая проходит через пологий максимум (см. рис. 1).

Проведенное исследование показало, что для описания механизма высокотемпературного дегидрирования изопентана иодом в присутствии кисло-

рода необходимо учесть элементарные реакции дегидрирования подом гомогенного окислительного дегидрирования, распада и глубокого окисления. Полное описание процесса требует также учета реакций уплотнения изопрена и перераспределения водорода.

Таким образом, показано, что механизм Бенсона недостаточен и должен быть дополнен указанными выше реакциями. При сопоставлении этого механизма с экспериментальными данными видно, что при разум-

Таблица 2

Превращение изопрена и изопентенов.

Объемная скорость подачи сырья 0,22 час⁻¹; длительность контакта 1,2–1,3 сек.; соотношение водяные пары: сырье (7,4-8) : 1 (моль/моль)

	№ 221	№ 177	№ 176	№ 222
Сырье	Изопрен	Изопрен	Изопрен	Изопентены
Температура, °С	500	500	600	650
Иодистый водород: сырье (моль/моль)	0,54	0,0	0,0	0,56
Иод: сырье (моль/моль)	0,0	0,052	0,052	0,0
Кислород*: сырье (моль/моль)	0,0	0,5	0,5	0,0
Глубина превращения, %	52,0	34,4	55,6	1,65
Выход в расчете на взятое сырье, %				
изопрен	48,0**	65,6**	44,4**	0,4
изопентены	34,3	10,8	25,7	98,35***
изопентан	0,35	0,18	0,94	0,5
циклопентадиен	0,0	0,0	0,23	0,0
C ₁ —C ₄	0,6	0,66	2,24	0,72
CO ₂	0,0	0,20	0,19	0,0
продукты уплотнения	16,7	22,4	26,0	Следы

- * В концентрированном виде.
- ** Непревращенный изопрен.
- *** Непревращенные изопентены.

4

ном подборе констант механизм достаточно удовлетворительно описывает начальный участок экспериментальной кривой. Для более детальной проверки принятой схемы необходимо провести сопоставление при разных температурах и соотношениях реагентов. Такая задача в настоящее время решается.

В разработке вычислительных алгоритмов принимали участие А. С. Кронрод и И. А. Фараджев, за что авторы выражают им глубокую благодарность.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступило
12 VIII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Hiroshi Teranishi, S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 85, 19, 2887 (1963).
- ² J. H. Raley, R. D. Mullineaux, C. W. Bittner, J. Am. Chem. Soc., 85, 20, 3174 (1963).
- ³ Е. Е. Чехов, А. Л. Цайлингольд, И. И. Иоффе, Нефтехимия, 7, 5, 717 (1967).
- ⁴ И. И. Иоффе, Е. Е. Чехов и др., Нефтехимия, 8, 2, 243 (1968).
- ⁵ С. В. Адельсон, В. И. Никонов, Хим. пром., № 8, 572 (1966).
- ⁶ J. H. Knox, Combustion and Flame, 9, 297 (1965).
- ⁷ J. H. Knox, C. H. J. Wells, Trans. Farad. Soc., 59, 2786, 2801 (1963).
- ⁸ D. M. Golden, R. Walsh, S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 87, 18, 4053 (1965).
- ⁹ P. S. Nangia, S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 86, 8, 2773 (1964).
- ¹⁰ A. S. Rodgers, D. M. Golden, S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 88, 14, 3196 (1966).
- ¹¹ S. W. Benson, A. N. Bose, J. Chem. Phys., 39, 13, 3463 (1963).
- ¹² Ф. А. Бухман, В. Г. Мельмед и др., ДАН, 177, № 4, 876 (1967).
- ¹³ В. Э. Милн, Численное решение дифференциальных уравнений, ИЛ, 1955.