

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ и Л. Н. АНДРЕЕВ

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ХЛОРИРОВАНИИ НОРМАЛЬНОГО БУТАНА

Механизм реакций хлорирования парафиновых углеводородов был подробно исследован Н. Н. Семеновым ⁽¹⁾, доказавшим цепной характер этих реакций и развившим теоретические представления о процессе хлорирования в свете современных воззрений в области теории свободных радикалов.

В последние годы был опубликован ряд работ по экспериментальному изучению реакций хлорирования парафиновых углеводородов, касающихся как термического, так и каталитического и фотохимического процессов. Как показано в критическом обзоре этих работ, опубликованном одним из нас ⁽²⁾, вопросы кинематических закономерностей при хлорировании парафиновых углеводородов в некоторой степени разработаны только для метана. Экспериментальному изучению кинетики хлорирования высших углеводородов посвящена только одна работа по хлорированию пропана ⁽³⁾, что же касается бутана ⁽⁴⁾, то кинетические закономерности хлорирования его в литературе совершенно не освещены. Тем не менее хлорирование бутана представляет как теоретический, так и практический интерес, поскольку его хлорпроизводные являются полупродуктами для получения ряда разветвленных углеводородов и других органических соединений ⁽²⁾.

Настоящая работа является дальнейшим развитием наших исследований в области хлорирования парафиновых углеводородов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья была взята фракция *n*-бутана по разгонке на аппарате низкотемпературной ректификации, имеющая следующий состав (в объемн. %): *n*-бутана 97,1, изобутана 0,6, пропана 1,9 и высших 0,4.

Кинетика термического хлорирования бутана указанного выше состава исследовалась в газовой фазе в обычной для таких работ струйной установке. Расход газов измерялся с помощью точно градуированных реометров; температура в реакционной трубке измерялась алюмель-хромель термопарой, помещенной в карман реакционной трубки и соединенной с потенциометром; точность замера температуры составляла $\pm 0,5^\circ$. Количество хлора, не вошедшего в реакцию, определялось химическим методом при помощи иодистого калия, как это описано нами ранее ⁽⁴⁾.

Опыты проводились при разных объемных скоростях реагирующих газов и разных температурах. Глубина реакции рассчитывалась по количеству хлора, вступившего во взаимодействие с бутаном.

Отношение хлора к бутану во всех опытах оставалось постоянным и равным 1:4; при таком отношении достигается 100% выход монохлорбутанов (4).

Экспериментально найденная зависимость степени использования хлора от температуры и времени контакта или, что то же самое, объемной скорости реагирующих газов дана в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость степени использования хлора от температуры и объемной скорости

Объемная скорость	Температура в °							
	250	260	265	273	279	280	290	300
60	28,0	86,0	—	97,4	—	99,5	—	100
100	28,0	62,0	85,0	—	—	99,0	—	100
120	22,8	44,7	75,6	—	—	88,0	—	100
200	19,7	34,2	—	—	98,1	—	99,0	100

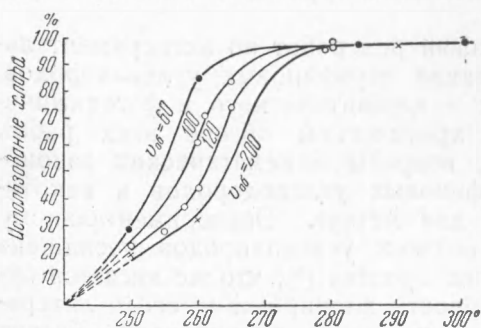


Рис. 1. Зависимость степени использования хлора от температуры

Как видно из приведенных данных, при всех объемных скоростях степень использования хлора достигает 100% при температуре 300°, т. е. при этой температуре происходит полное реагирование хлора и бутана. Однако при тех температурах, при которых достигается полное использование хлора, глубина реакции уменьшается при возрастании объемной скорости газа, т. е. с уменьшением времени пребывания реагирующих газов в реакционном пространстве.

Интересно отметить, что при оптимальной температуре 300° степень использования хлора не зависит от состава реакционной смеси и остается практически 100% при различных соотношениях между хлором и бутаном, что видно из данных табл. 2.

Таблица 2

Степень использования хлора при различных соотношениях между бутаном и хлором

Отношение хлора к бутану, молярное . . .	1:4	1:3	1:2	1:1	2:1
Использование хлора, в %	100	99,3	99,7	99,8	99,9

Проведенные нами опыты позволяют вычислять температурный коэффициент реакции термического хлорирования бутана и энергию активации этой реакции.

Как известно, энергия активации может быть рассчитана по уравнению Аррениуса, связывающему энергию активации, скорость реакции и температуру опыта. Уравнение Аррениуса может быть записано следующим образом:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}, \quad (1)$$

где K_2 и K_1 — константы скорости реакции, соответственно, при температурах T_2 и T_1 ; E — энергия активации в кал/моль; R — газовая постоянная, равная 1,98 кал/моль.

Так как скорость реакции хлорирования при данных условиях пропорциональна степени использования хлора, то отношение констант скоростей можно заменить отношением степеней использования хлора и переписать расчетное уравнение в виде

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}, \quad (2)$$

где W_2 и W_1 — соответственно, проценты использования хлора при температурах T_2 и T_1 .

Для правильного выбора области кинетики на рис. 3 построен график $\ln W = f(1/T)$, где T — абсолютная температура, а W — степень использования хлора в процентах.

В этой системе координат исследуемая реакция в кинетической области дает прямую линию, наклон которой к оси абсцисс соответствует энергии активации, значение которой, таким образом, может быть вычислено по формуле:

$$E = \frac{R\Delta(\ln W)}{\Delta(1/T)}. \quad (3)$$

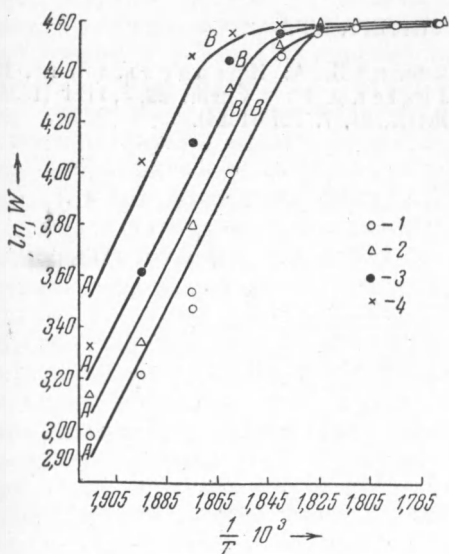


Рис. 3. Кинетические кривые хлорирования *n*-бутана. 1 — v_{200} , 2 — v_{120} , 3 — v_{100} , 4 — v_{60}

при температурном хлорировании *n*-бутана в струйной установке в зависимости от времени пребывания реагентов в реакционном пространстве и температуры.

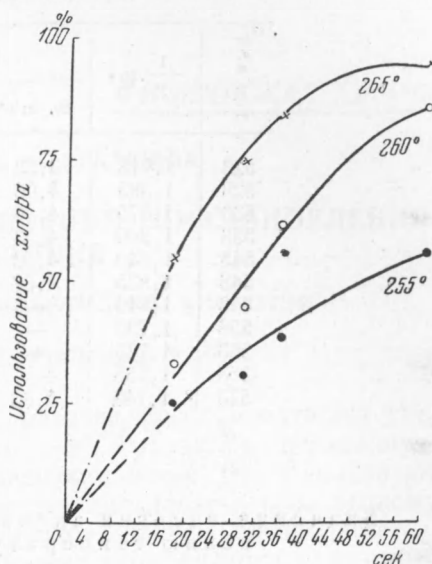


Рис. 2. Временная зависимость степени использования хлора

которой, таким образом, может быть вычислено по формуле:

На рис. 3 показаны кривые для всех четырех серий опытов, пределы кинетической области отмечены буквами *A* и *B*. В табл. 3 приводятся значения энергии активации, рассчитанные по рис. 3.

Из данных табл. 3 рассчитаны значения энергии активации: $E_{60} = 39600$, $E_{100} = 39660$, $E_{120} = 39470$ и $E_{200} = 39000$ кал/моль.

Значения энергии активации были рассчитаны также по температурному коэффициенту реакции (см. табл. 4); при этом, как и следовало ожидать, были получены полностью совпадающие результаты.

Выводы

1. Исследована степень использования хлора при термическом хлорировании *n*-бутана в струйной установке в зависимости от времени пребывания реагентов в реакционном пространстве и температуры.

Таблица 3

Расчет энергии активации реакции
термического хлорирования бутана
графическим методом

Т-ра в °К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	Объемные скорости в л/л·час			
		60, lnW	100, lnW	120, lnW	200, lnW
523	1,915	3,33	3,14	3,13	2,98
528	1,895	4,05	3,62	3,35	3,22
533	1,875	4,46	4,12	3,80	3,48
538	1,860	4,53	4,44	4,33	4,00
543	1,840	4,56	4,56	4,50	4,46
548	1,825	4,57	4,57	4,56	4,56
553	1,810	—	—	—	—
558	1,790	—	—	—	—
563	1,775	—	—	—	4,50
568	1,755	—	—	—	—
573	1,740	4,60	4,60	4,60	4,60

Таблица 4

Значения энергии активации, рассчитанные по уравнению температурного коэффициента

Объемная скорость в л/л·час	60	100	120	200
E в кал/моль	39600	39660	39470	39000

2. На основании экспериментальных данных рассчитана энергия активации хлорирования бутана, которая может быть принята равной 39000 кал/моль.

Поступило
10 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, Усп. хим., 5, 321 (1936). ² Б. А. Кренцель, там же, 1⁹, 3, 292 (1950). ³ L. H. Reyerson and S. Juster, J. Phys. Chem., 39, 3, 1111 (1935).
⁴ Б. А. Кренцель и Н. А. Покотило, ЖПХ, 24, 7, 727 (1951).