

MARIAN TANIEWSKI

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

O BADANIACH NAD KINETYKĄ I MECHANIZMEM
TERMICZNEGO ROZKŁADU WYBRANYCH ALKENÓW

W ramach szerszych studiów nad termicznym rozkładem wyższych alkenów przeprowadzono badania nad kinetyką i mechanizmem termicznego rozkładu jednego z izomerycznych heksenów - 4-metylopentenu-1.

Doświadczenia prowadzono w specjalnej aparaturze w warunkach statycznych w układzie izotermiczno-izochorycznym. Zasadniczą część aparatury stanowił kwarcowy cylindryczny reaktor o pojemności 141 cm³, którego wewnętrzna powierzchnia pokryta została warstwą koksu. Reaktor umieszczony był w piecu elektrycznym zaopatrzonym w system regulacji temperatury zapewniający możliwość utrzymywania stałej temperatury z dokładnością do $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Reaktor połączony był z układem wysokiej próżni, jak również z kolumnami magazynującymi, urządzeniami do pomiaru ciśnień, do wprowadzania surowców, pobierania próbek itp.

Postęp reakcji kontrolowano zarówno metodą manometryczną, jak i na drodze chromatograficznej analizy pobieranych próbek przy pomocy trójkolumnowego zmodyfikowanego analizatora typu Janaka. Początkowe szybkości rozkładu przy zastosowaniu metody manometrycznej mierzono jako tangens kąta nachylenia stycznej do początkowych odcinków krzywej zależności zmiany ciśnienia od czasu.

Doświadczenia prowadzono w kilku temperaturach w obszarze 470-530°C przy początkowych ciśnieniach węglowodoru zmienianych w zakresie 25-400 mm Hg.

Stwierdzono, że proces rozkładu w badanym obszarze zmian temperatury i początkowego ciśnienia przebiega z dwukrotnym przyrostem ciśnienia (objętości): $(p_0 + \Delta p_\infty)/p_0 = 2$. Wykazano istnienie prostej proporcjonalności pomiędzy Δp

a Δc powstających gazowych produktów pirolizy, co pozwoliło na oparcie pomiarów kinetycznych również na oznaczeniach $\ln p$. Znaleziono stałe szybkości reakcji rozkładu w kilku temperaturach. Zarówno metodą różniczkową, jak i metodą oznaczania czasów półtrwania wykazano, że w badanym obszarze zmian parametrów reakcja termicznego rozkładu 4-metylopentenu-1 przebiega jako reakcja I rzędu.

Określono doświadczalną wartość energii aktywacji procesu i współczynnika przedwykładniczego uzyskując ostatecznie $k = 5,01 \cdot 10^{10} e^{-48000/RT} [\text{sek}]^{-1}$.

W wyniku analizy produktów rozkładu metodą chromatografii gazowej, studiów nad zależnością wydajności tych produktów od warunków procesu, jak również w wyniku studiów nad rozkładem w obecności tlenu azotu, zaproponowano i omówiono własną hipotezę opisującą mechanizm rozkładu 4-metylopentenu-1.