

**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕРМІЧНИХ ДИСОЦІАЦІЙ
ТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ І ГЕКСАФТОРПРОПІЛЕНУ**

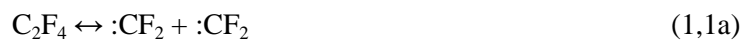
© Солодяк Л.Й., Кушина Й.Д., Левуш С.С., 2007

У проточній системі в розбавлених аргонем сумішах і в присутності циклопентадієну-1,3 – в умовах, що забезпечують перебіг реакцій у прямому напрямку, визначено константи швидкостей термічної дисоціації тетрафторетилену і октафторциклобутану та однозначно підтверджено механізм термічної дисоціації цикло- C_4F_8 .

In the continuous-flow system in mixed argon mixtures over a cyclopentadiene -1,3 – in conditions that provide leaking of reaction in the direct route, the thermal dissociation rate constant of tetrafluoroethylene and octafluorocyclobutane are determined and the thermal dissociation device of cyclo- C_4F_8 is unambiguously confirmed.

Постановка проблеми. Під час одержання гексафторпропілену піролізом тетрафторетилену як побічний продукт утворюється октафторциклобутан. Кваліфіковане використання октафторциклобутану сьогодні є проблематичним, що знижує техніко-економічні показники промислового виробництва гексафторпропілену.

Аналіз досліджень і публікацій. Згідно з [1, 2], початковими стадіями термічних перетворень тетрафторетилену та октафторциклобутану є зворотні реакції карбеної дисоціації та циклодимеризації тетрафторетилену



При цьому автор праці [2] допускає, що дисоціація октафторциклобутану відбувається і в такому напрямку:



Автори праць [3,4] поставили під сумнів перебіг реакції (3) і вважають, що гексафторпропілен утворюється винятково за реакцією



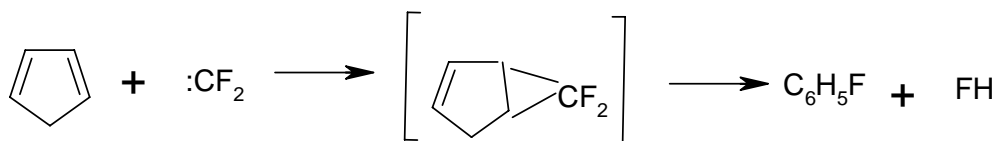
Мета роботи. Дослідження кінетичних закономірностей термічних перетворень тетрафторетилену та октафторциклобутану в зіставлених умовах та уточнення механізму дисоціації октафторциклобутану.

Експеримент, результати та обговорення. Дослідження здійснювали в проточній системі під атмосферним тиском в інтервалі температур 620–780 °С з використанням розбавлених аргонем сумішей. Вихідні суміші приготувлювали в сухому газометрі, з'єднаному з U-подібним ртутним манометром, за допомогою послідовного впуску компонентів у попередньо відвакуумовану ємність.

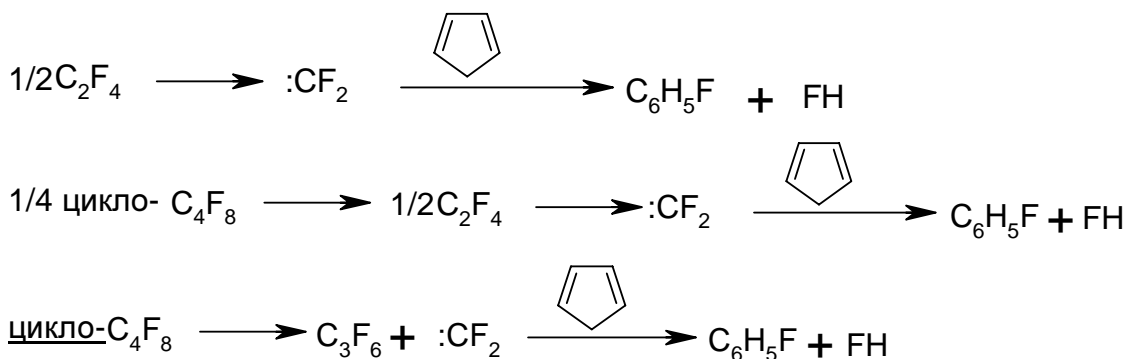
Газові суміші аналізували хроматографічно на приладі „Цвет-100”, використовуючи полум'яно-іонізаційний детектор. Вміст C_2F_4 , C_3F_6 , цикло- C_4F_8 в сумішах визначали при кімнатній температурі на колонці завдовжки 7м, заповненою силохромом С-80 (зерніння 0,35–0,50 мм). Вміст монофторбензолу і циклопентадієну-1,3 в сумішах визначали за температури термостату колонок 60 °С на колонці завдовжки 1,5м, заповненою інзенською цеглою, на яку було нанесено 15% дибутилфталату. Газ-носії гелій, витрата 3л/год.

Для того, щоб практично повністю усунути вплив зворотної реакції карбеної дисоціації C_2F_4 (1a) на значення константи швидкості прямої реакції (1) та підтвердити наявність чи відсутність

реакції розкладу цикло- C_4F_8 за схемою (3), ми досліджували піроліз тетрафторетилену і октафторциклобутану в присутності циклопентадієну-1,3, який є ефективним перехоплювачем дифторкарбенів, з участю яких утворюється гексафторпропілен за реакцією (4). Циклопентадієн-1,3, згідно з роботою [5], незворотно зв'язує дифторкарбен:



Константи швидкостей дисоціації тетрафторетилену і октафторциклобутану визначали з використанням розбавлених аргоном сумішей і в присутності циклопентадієна-1,3, взятому в достатньому надлишку до максимально можливого утворення дифторкарбенів під час дисоціації C_2F_4 , чи цикло- C_4F_8 . Термічну дисоціацію C_2F_4 і цикло- C_4F_8 в цих умовах можна описати такими схемами:



Попередньо було підтверджено, що дисоціація тетрафторетилену і октафторциклобутану відбувається гомогенно за першим порядком, а тому константи швидкостей термічної дисоціації цих сполук визначали, враховуючи рівність

$$k \tau = \ln \frac{C_0}{C}, \text{ c}^{-1},$$

де k – константа швидкості реакції; τ – час реакції; C_0 і C – відповідно початкова і кінцева концентрації сполук в газовій суміші.

Результати експериментальних досліджень наведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Дані з термічної дисоціації тетрафторетилену
($C_0=1,260\%$) в присутності циклопентадієну-1,3, ($C_0=4,80\%$)

Температура в зоні реакції, °C	Час реакції, τ , с	Вміст C_2F_4 в кінцевій суміші, C , об%	Константа швидкості реакції, k , c^{-1}	Вміст C_6H_5F в кінцевій суміші
1	2	3	4	5
620	0,53	1,22	0,061	0,076
	1,00	1,18	0,065	0,150
	1,43	1,15	0,064	0,200
640	0,46	1,17	0,162	0,170
	0,92	1,10	0,147	0,300
	1,20	1,05	0,153	0,390
660	0,34	1,12	0,350	0,270
	0,43	1,06	0,400	0,360
	0,66	1,00	0,350	0,480
680	0,22	1,06	0,780	0,380
	0,33	0,98	0,770	0,520
	0,40	0,91	0,820	0,670

1	2	3	4	5
700	0,13	1,02	1,600	0,450
	0,20	0,92	1,570	0,630
	0,25	0,83	1,650	0,810
720	0,09	0,94	3,150	0,560
	0,14	0,81	3,060	0,810
	0,17	0,72	3,200	0,990
740	0,06	0,81	7,100	0,820
	0,09	0,68	6,860	1,020
	0,11	0,57	6,900	1,200

Таблиця 2

Дані з термічної дисоціації октафторциклобутану (C₀=0,84об.%) в присутності циклопентадієну 1,3 (C₀=5,1об.%) в розбавленій аргонем суміші

Температура в зоні реакції, °C	Час реакції, τ, с	Вміст цикло-С ₄ F ₈ в кінцевій суміші, C, об. %	Константа швидкості реакції, k, с ⁻¹	Вміст продуктів реакції в кінцевій суміші, об. %	
				C ₆ H ₅ F	C ₂ F ₄
660	1,000	0,78	0,074	0,20	0,012
	2,200	0,70	0,082	0,46	0,028
	3,090	0,66	0,078	0,60	0,040
680	0,560	0,76	0,170	0,25	0,016
	1,030	0,70	0,177	0,47	0,027
	1,480	0,64	0,183	0,67	0,039
700	0,390	0,72	0,398	0,41	0,021
	0,640	0,66	0,376	0,63	0,039
	0,820	0,61	0,390	0,80	0,044
740	0,200	0,60	1,680	0,82	0,041
	0,250	0,54	1,760	0,97	0,057
	0,300	0,50	1,730	1,18	0,062
760	0,130	0,55	3,260	0,96	0,057
	0,160	0,49	3,370	1,20	0,068
	0,190	0,43	3,520	1,30	0,076
780	0,074	0,51	6,700	1,08	0,060
	0,092	0,46	6,520	1,29	0,074
	0,103	0,41	6,910	1,43	0,082

Дисоціація тетрафторетилену в інтервалі температур 620–740 °C описується такими виразом для константи швидкості реакції:

$$k = 10^{15,94 \pm 0,25} \cdot e^{-\frac{70000 \pm 1200}{RT}}, \text{с}^{-1}, (\text{R-кал}).$$

Дисоціація октафторциклобутану в інтервалі температур 660–780 °C описується відповідно таким виразом для константи швидкості реакції:

$$k = 10^{15,86 \pm 0,24} \cdot e^{-\frac{72440 \pm 1250}{RT}}, \text{с}^{-1}, (\text{R-кал}).$$

Відсутність гексафторпропілену в кінцевій суміші, одержаній під час термічної дисоціації цикло-С₄F₈, вказує на те, що реакція (3) в цих умовах не відбувається.

При зіставленні величин констант швидкостей дисоціацій тетрафторетилену та октафторциклобутану в діапазоні температур, що перекриваються (660–740 °C), видно, що дисоціація цикло-С₄F₈ відбувається більш ніж в чотири рази повільніше, ніж дисоціація С₂F₄. Отже, під час використання октафторциклобутану як додаткову сировину для одержання гексафторпропілену

піроліз цикло- C_4F_8 доцільно здійснювати в окремому реакторі, температура в якому приблизно на $40^\circ C$ вища, ніж в реакторі піролізу C_2F_4 . За такого режиму забезпечуються практично однакові ступені початкових стадій дисоціації C_2F_4 і цикло- C_4F_8 .

Висновки. На основі отриманих експериментальних даних під час піролізу тетрафторетилену та октафторциклобутану знайдено аналітичні вирази для розрахунку констант дисоціації цих сполук та уточнено механізм початкової стадії розкладу циклопентадієну-1,3. Запропоновано шляхи оптимізації процесу одержання гексафторпропілену піролізом тетрафторетилену.

1. Atkinson B.A., Atkinson V.A., *J.Chem. Soc.*, 1957. – №5. – P. 2086. 2. Butler J.N., *J.Amer. Chem. Soc.*, 1962. – 84. – №8. – P.1393. 3. Preses J.M., Wenston R.E., Flunn G.W., *Chem. Phys. Letters*, 1977. – 46. – № 1. – P.69. 4. Буравцев Н.Н., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А. // *Кинетика и катализ*, 1985. – 26. – Вып.1. – С.7. 5. Кушина И.Д., Политанский С.Ф., Шевчук В.У. и др. // *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1974. – №4. – 946 с.

УДК 615.012.014

В.В. Дячок

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

© Дячок В.В., 2007

Наведено результати експериментального дослідження впливу температури на внутрішньодифузійний процес екстрагування рослинної сировини. Розраховано температурний коефіцієнт кінетики екстрагування різних морфологічних органів.

A study is presented of the result influence temperature on the diffusivity process extraction from raw material. The temperature coefficient of the kinetics of extraction different morphology origin has been determinated.

Постановка проблеми. Характерною особливістю процесів екстрагування із рослинної сировини є значна тривалість процесу. Причиною цього є клітинна будова тканин органічної сировини, саме наявність клітинної стінки, фізіологічний стан якої може бути різноманітним. Власне вона надалі подальшому виведенню їх через пористу структуру твердого тіла рослинного походження поза межі розділення фаз. Серед факторів, які здатні впливати на швидкість внутрішньодифузійних процесів, а саме за таким механізмом відбуваються більшість процесів екстрагування із рослинної сировини, температура є чи не найвагомимим. Вміння прогнозувати та керувати перебігом процесу екстрагування, затрачаючи на це мінімальну кількість енергії, залишається актуальною проблемою сучасності.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Згідно з напівемпіричним правилом Вант-Гоффа швидкість хімічної реакції при підвищенні температури на кожні 10 градусів зростає в 2–4 рази. Хоча це правило є наближеним і ним можна користуватися для орієнтовної оцінки впливу температури на швидкість, цікавим було з'ясувати наскільки змінюється швидкість дифузійних процесів, зокрема внутрішньодифузійних процесів екстрагування рослинної сировини у разі зміни температури на тих самих 10 градусів.

Мета. Отже, метою роботи є визначення температурного коефіцієнта внутрішньодифузійних процесів екстрагування рослинної сировини різних морфологічних органів. Математичне формулювання вищезгаданого правила має такий вигляд:

$$w_{\Delta t} = w_t \gamma^{10}. \quad (1)$$