

К вопросу оценки кинетических параметров реакций пиролиза углеводородных систем

Сваровская Н. А.

Томский политехнический университет, Россия

The theoretical method of evaluation of kinetic properties of elementary reactions of thermodynamic decay of hydrocarbons is developed. The activation energy, preexponential factor are defined with structural and thermodynamic properties. The method is used for hydrocarbons of the same type of single reactionary row.

Предложен теоретический метод оценки кинетических параметров элементарных реакций термического разложения углеводородов, определенными через структурные и термодинамические. Метод применен для углеводородов однотипного строения, представляющих единый реакционный ряд.

Важным вопросом при построении детальных математических моделей процессов нефтепереработки является надежная оценка кинетических параметров. В литературе имеется большой набор энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций пиролиза углеводородного сырья, зачастую противоречащих друг другу, с большим разбросом значений по элементарным стадиям, при обработке которых не получаются монотонные зависимости даже по гомологическим рядам. Использование многочисленных эмпирических соотношений: правило Поляни–Семенова, методов З. Г. Сабо, С. В. Бенсона, Ю. Л. Спирина, Ф. Б. Моина, В. В. Воеводского и др. позволяет оценить качественные соотношения лишь для некоторых гомологических представителей и узкого круга тождественных реакций. Переход к другому типу реакций и ко всей совокупности углеводородов (УВ), неоднородных по электронному строению, приводит к разбросу значений расчетных параметров и погрешностям. Работа с банками кинетической информации [1] не позволяет на достаточном уровне решать задачи подбора кинетических параметров для многокомпонентного углеводородного сырья нефтехимического процесса как пиролиз. В частности, набор кинетических параметров механизма не верифицирован с помощью обоснованного физико-химического критерия.

Комплексным решением этой проблемы стал разработанный нами расчетно-теоретический подход оценки достоверных кинетических параметров – метод "реакционных серий" [2]. Метод пригоден для множества УВ однотипного строения, представляющих единый "реакционный" ряд. Необходимым моментом в этом случае является разумное укрупнение переменных углеводородных систем, то есть систематизация индивидуальных УВ реакционных нефтяных систем в совокупности УВ - реакционные серии [2]. В основу метода "реакционных серий" положен ряд теоретических корреляций.

Корреляция между структурными и термодинамическими характеристиками. Корреляция учитывает различия в типах связи и тепловых эффектах реакций термического распада и обобщает метод анализа связей, разработанный В. М. Татевским [1] на примере элементарных реакциях пиролиза бензинов (нами рассчитаны и проанализированы 325 реакций [1]).

Анализ выборки из результатов расчета (табл. 1) убедительно показывает, что тепловые эффекты однотипных связей практически совпадают.

Таблица 1

Типы связей и расчетные значения их тепловых эффектов в реакциях пиролиза

Реакции	Тип реакции	Фрагмент активной связи	Тепловой эффект, ккал/моль
$C_6H_{14} \rightarrow CH_3^\bullet + C_5H_{11}^\bullet$ $\rightarrow C_2H_5^\bullet + C_4H_9^\bullet$	иницирование по С–С связи	$C_1 - C_2$	77,82
		$C_2 - C_2$	72,66
$C_7H_{16} \rightarrow CH_3^\bullet + C_6H_{13}^\bullet$ $\rightarrow C_3H_7^\bullet + C_4H_9^\bullet$		$C_1 - C_2$	77,90
		$C_2 - C_2$	71,89
$C_6H_{14} \rightarrow H^\bullet + 1-C_6H_{13}^\bullet$ $\rightarrow H^\bullet + 2-C_6H_{13}^\bullet$	иницирование по С–Н связи	$C_1 - H$	96,00
		$C_2 - H$	91,04
$C_7H_{16} \rightarrow H^\bullet + 1-C_7H_{15}^\bullet$ $\rightarrow H^\bullet + 2-C_7H_{15}^\bullet$		$C_1 - H$	96,16
		$C_2 - H$	91,22
$CH_3^\bullet + C_6H_{14} \rightarrow CH_4 + 1-C_6H_{13}^\bullet$ $\rightarrow CH_4 + 2-C_6H_{13}^\bullet$	обменные реакции	$C_1 - H$	-7,81
		$C_2 - H$	12,98
$CH_3^\bullet + C_7H_{16} \rightarrow CH_4 + 1-C_7H_{15}^\bullet$ $\rightarrow CH_4 + 2-C_7H_{15}^\bullet$		$C_1 - H$	-7,83
		$C_2 - H$	12,96

Полученные зависимости по реакционным сериям для каждого типа реакций учитываются при построении механизмов и оценке выбора наиболее вероятных направлений протекания реакций.

Корреляция между структурными и энергетическими характеристиками. Корреляция между микрохарактеристиками (геометрия молекул, величины межатомных расстояний, наличие группировок, непосредственно связанных с одним из атомов С, типы связей и др.) и энергиями прочности связей (табл. 2).

Таблица 2

Расчетные значения энергий разрыва С–С связей в n-парафинах

Углеводороды	Тип активной связи	Энергия прочности связи, ккал/моль	Углеводороды	Тип активной связи	Энергия прочности связи, ккал/моль
C_2H_6	$C_1 - C_1$	79,70	C_8H_{18}	$C_1 - C_2$	71,20
C_3H_8	$C_1 - C_2$	72,72		$C_2^2 - C_2^3$	63,79
C_4H_{10}	$C_1 - C_2$	71,32	C_9H_{20}	$C_2^3 - C_2^4$	62,80
	$C_2^2 - C_2^3$	64,74		$C_2^4 - C_2^5$	62,72
C_5H_{12}	$C_1 - C_2$	71,28	$C_{10}H_{22}$	$C_1 - C_2$	71,20
	$C_2^2 - C_2^3$	63,84		$C_2^2 - C_2^3$	63,72
C_6H_{14}	$C_1 - C_2$	71,20	$C_{10}H_{22}$	$C_2^3 - C_2^4$	62,82
	$C_2^2 - C_2^3$	63,73		$C_2^4 - C_2^5$	62,71
	$C_2^3 - C_2^4$	62,70		$C_1 - C_2$	71,20
C_7H_{16}	$C_1 - C_2$	71,20	$C_{10}H_{22}$	$C_2^2 - C_2^3$	63,72
	$C_2^2 - C_2^3$	63,72		$C_2^3 - C_2^4$	62,82
	$C_2^2 - C_2^3$	62,83		$C_2^4 - C_2^5$	62,71
				$C_2^5 - C_2^6$	62,70

Если реакционную способность отождествлять с прочностью той или иной связи, то можно вместо реагирующих компонентов рассматривать атомы, участвующие в образовании этих связей. Корреляция используется при проведении процедуры укрупнения, как переменных реакционных систем, так и элементарных реакций по типам.

Корреляция изменения энергии прочности связей со степенью стабилизации электронного состояния молекул углеводородов и радикалов. Наличие донорно-акцепторных заместителей оказывает существенное влияние на перераспределение электронной плотности в

молекулах. Благодаря положительному индуктивному эффекту группы CH_3 наблюдается увеличение прочности связи в α -положении и угасание этого эффекта к γ -положению (рис. 1), т. е. центральные связи в молекулах становятся энергетически равноценными и имеют минимальные энергии прочности (рис. 2).

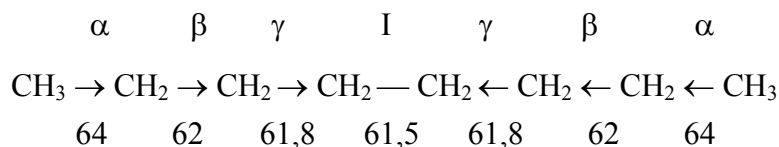


Рис. 1. Распределение энергий прочности связей в молекуле *n*-октана
I – связь с минимальной энергией прочности

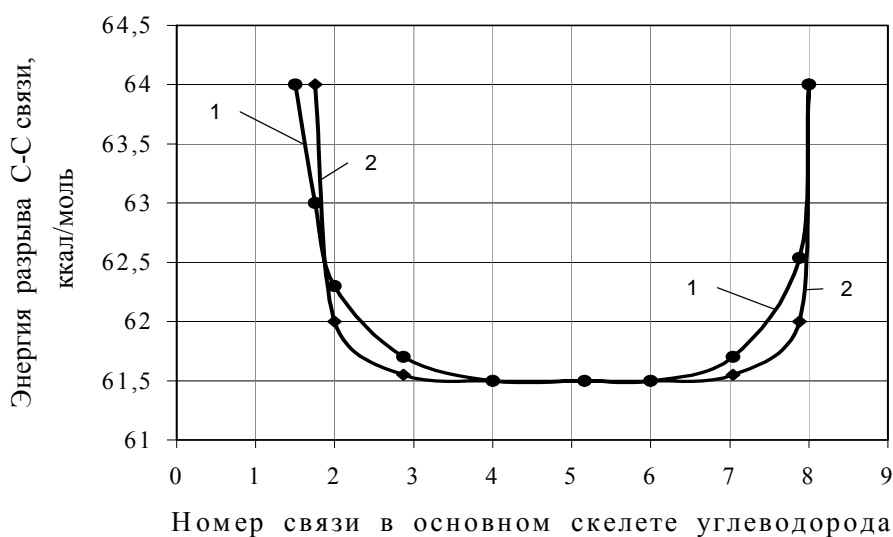


Рис. 2. Зависимость энергии разрыва C–C связи от её положения в молекуле
Углеводорода 1 – 2-метилоктан, 2 – 3-метилоктан

Наличие эффекта сверхсопряжения между $\text{C}=\text{C}$ связью и α - $\text{C}-\text{H}$ связью в ненасыщенных углеводородах, приводит к возрастанию энергии прочности связи в α' -положении по отношению к $\text{C}=\text{C}$ связи примерно на 6 ккал/моль, по сравнению с насыщенной формой углеводорода аналогичного строения. И, как следствие, к уменьшению на эту же величину энергии прочности связи в β' -положении, с последующим угасанием к γ' -положению (рис. 3).

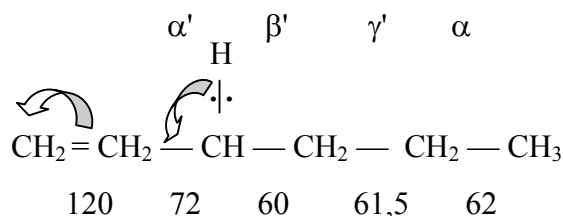


Рис. 3. Распределение энергий прочности связей в молекуле олефина (1-гексен)
 α' , β' - связи, энергии которых изменяются за счет наличия мезомерного эффекта

Корреляция для углеводородов каждой "реакционной" серии строилась на основе многочисленного экспериментального материала, значения энергий прочности связей ($Q_{\text{пр}}$) приведены в [1].

Корреляция согласуется с теоретической зависимостью В. В. Воеводского [2] и учитывает правило Шмидта об ориентации двойной связи. Полученные зависимости энергий прочности связей по реакционным сериям имеют область насыщения (рис. 4), которая эквивалентна степе-

ни стабилизации электронной плотности в молекулах и радикалах, что позволяет применять процедуру агрегирования (укрупнения переменных) к изомерным структурам.

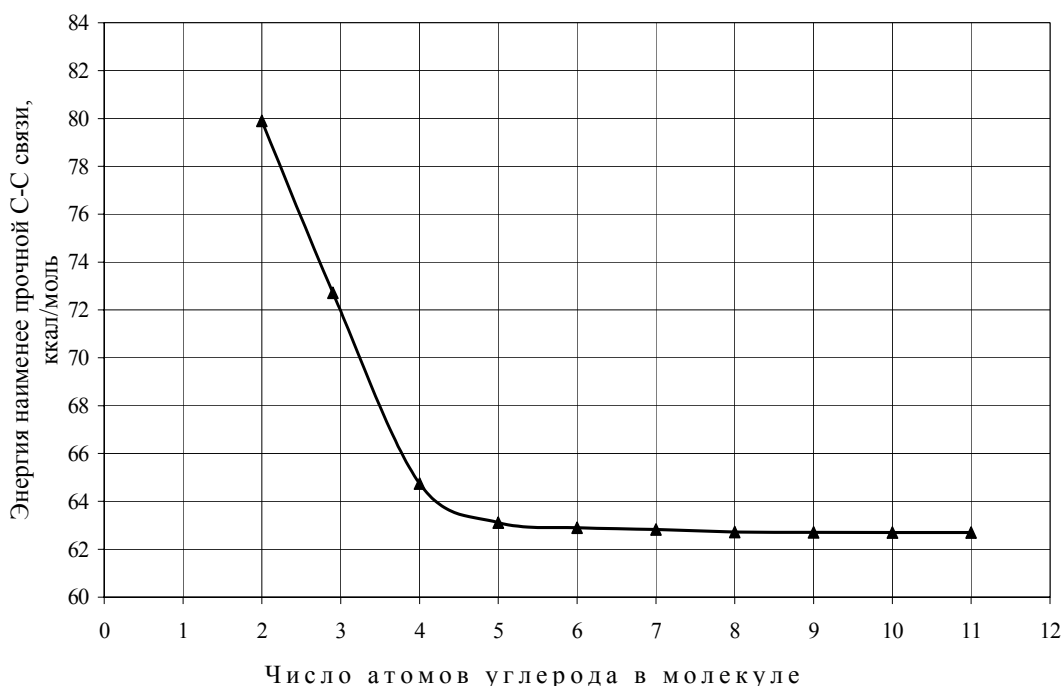


Рис. 4. Зависимость энергии разрыва наименее прочной связи от числа атомов углерода в молекуле парафиновых углеводородов нормального строения

Корреляция между энергией прочности разрываемой связи и энергией активации элементарной реакции. Предложенная корреляция обобщает идею Г. К. Борескова о том, что энергии активации элементарных реакций, как правило, меньше суммы энергий разрываемых связей [2]. Корреляция, примененная к большому объему кинетической информации (параметры баз кинетических данных проблемной НИЛ Томского политехнического университета, БАНКИН Института горения СО РАН и др.), описывается уравнением:

$$E_i = Q_i \cdot (1 - f_j), \quad (1)$$

где E_i – энергии активации элементарных реакций ($i = 1, \dots, n$),

Q_i – энергии прочности разрываемых связей,

f_j – степень компенсации для j -го типа реакции ($j = 1, \dots, m$).

Для всех типов элементарных реакций нами оценены степени компенсации и рекомендованы эмпирические уравнения [1]. Корреляция может использоваться для экспресс-оценок (метод "компенсаций") энергий активации моно- и бимолекулярных реакций пиролиза УВ сырья.

Корреляция между энергиями активации и предэкспоненциальными множителями. Нами найдена закономерность изменения предэкспоненциального множителя с ростом длины молекулы внутри реакционной серии. Причем, наблюдается симбатное изменение предэкспоненциальных множителей ($\lg A$) и энергий активации ($E_{\text{акт}}$), что отражает известный компенсационный эффект между этими величинами, но в разной степени (выборка представлена в табл. 3).

В исследованиях, проведенных нами [1] было отмечено, что в реакциях пиролиза с ростом сложности молекулы, предэкспоненциальные множители для УВ C_4 – C_9 не растут, как принято, а слабо падают, за исключением ацетиленовых и диеновых углеводородов (рис. 5).

Расчетные значения кинетических параметров реакций пиролиза

№ п/п	Реакция	Тип реакции	lgA	E _{акт.} , ккал/моль	k скорости (мономол. - сек ⁻¹ , бимолек. - см ³ /моль·сек)		lgk	
					750°C	850°C	750°C	850°C
1	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^*$	Инициирование	16,70	86,0	$0,202 \cdot 10^{-2}$	0,877	-1,695	-0,057
2	$C_2H_8 \rightarrow CH_3^* + C_2H_5^*$		16,60	83,5	$0,549 \cdot 10^{-2}$	$0,214 \cdot 10^1$	-1,260	0,330
3	$C_4H_{10} \rightarrow CH_3^* + C_3H_7^* \rightarrow 2C_2H_5^*$		16,50	78,8	0,441	$0,140 \cdot 10^2$	-0,355	1,146
4	$C_5H_{12} \rightarrow CH_3^* + C_4H_9^* \rightarrow C_2H_5^* + C_3H_7^*$		16,40	75,0	$0,228 \cdot 10^1$	$0,612 \cdot 10^2$	0,358	1,786
5	$H^* + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3^*$	Обменные реакции	13,70	12,5	$0,106 \cdot 10^{12}$	$0,184 \cdot 10^{12}$	11,026	11,264
6	$H^* + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^*$		13,60	9,5	$0,370 \cdot 10^{12}$	$0,561 \cdot 10^{12}$	11,568	11,749
7	$H^* + C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_7^*$		13,53	9,0	$0,403 \cdot 10^{12}$	$0,598 \cdot 10^{12}$	11,605	11,776
8	$H^* + C_4H_{10} \rightarrow H_2 + C_4H_9^*$		13,46	8,6	$0,417 \cdot 10^{12}$	$0,607 \cdot 10^{12}$	11,620	11,784
9	$H^* + C_5H_{12} \rightarrow H_2 + C_5H_{11}^*$		13,37	8,1	$0,434 \cdot 10^{12}$	$0,619 \cdot 10^{12}$	11,637	11,791

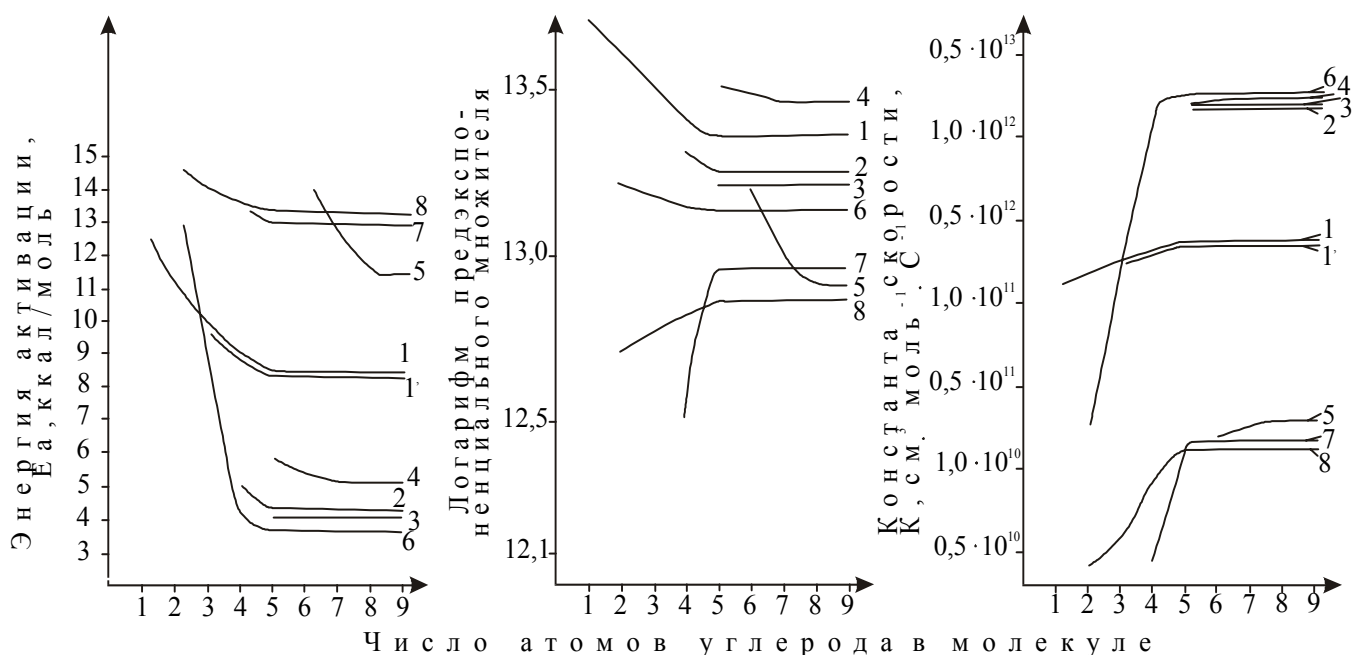


Рис. 5. Зависимости кинетических параметров индивидуальных и укрупненных углеводородов от числа атомов углерода в молекуле для реакций обмена типа $H^* + M = H_2 + R_1^*$: а) энергии активации; б) логарифмы предэкспоненциальных множителей; в) константы скорости, где М: 1,1' – n-алканы, 2 – монозамещённые изоалканы, 3 – дизамещённые изоалканы, 4 – пяти- и шестичленные нафтены, 5 – арены, 6 – олефины, 7 – диены, 8 – ацетилены

Падение величины E_a не компенсируется падением предэкспоненциального множителя, то есть этого падения недостаточно, чтобы обеспечить существование общей изокинетической точки (рис. 6, 7), которую считают признаком линейного компенсационного эффекта (ЛКЭ). Полученная корреляция вполне согласуется с результатами А. Д. Степуховича [4].

Предложенный метод легко реализуется для мономолекулярных реакций. Для бимолекулярных реакций, включая и изомеризацию, используется допущение, что траектория взаимодействия идет по пути наименьших энергетических затрат при одноактном отрыве–

присоединении.

Алгоритм оценки констант элементарных реакций включает следующие этапы:

- систематизацию компонентов реакционной системы в реакционные серии;
- оценку энергий прочности связей представительных компонентов реакционных серий в каждом типе реакций;
- построение зависимостей энергии наименее прочной (активной) связи от числа атомов углерода в молекуле для каждой реакционной серии и для каждого типа элементарной реакции;
- построение качественных зависимостей энергий активации элементарных реакций от числа атомов углерода в молекуле для каждой реакционной серии и для каждого типа элементарных реакций (с учетом степени компенсации и экспертных экспериментальных данных);
- построение качественных зависимостей для предэкспоненциальных множителей (на основании анализа экспериментальных данных, с учетом отсутствия ЛКЭ, симбатной корреляции с энергиями активации, с учетом экспертных экспериментальных данных) для каждой реакционной серии и каждого типа элементарных реакций;
- расчет констант скоростей, корректировка значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей для каждой реакционной серии, для каждого типа элементарной реакции;
- верификация кинетических параметров, построение количественных зависимостей для энергий активации и предэкспоненциальных множителей элементарных реакций для каждой "реакционной" серии и каждого типа элементарных реакций.

Количественное положение зависимостей в плоскости кинетических параметров однотипных реакций (рис. 5) определяется на основе достоверных экспертных оценок экспериментальных данных. Погрешность метода определяется достоверностью экспертных оценок энергий активации и предэкспоненциальных множителей и степенью адекватности корреляций с реакционной способностью УВ в реакционных сериях.

Прикладное значение метода выходит за рамки процесса пиролиза [5], он пригоден при моделировании различных многокомпонентных нефтехимических и химических процессов.

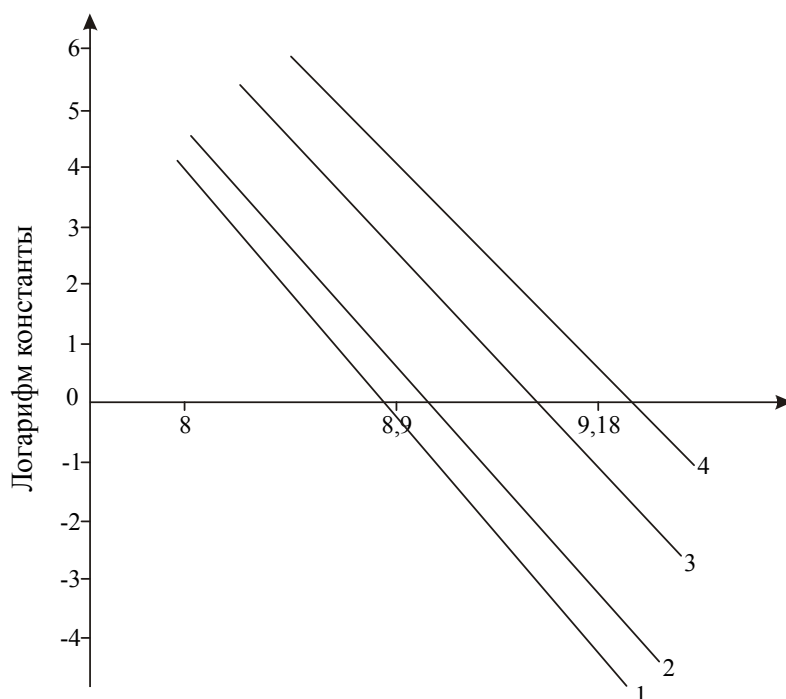


Рис. 6. Зависимости логарифма скорости от обратных температур для реакций иницирования (табл. 3)

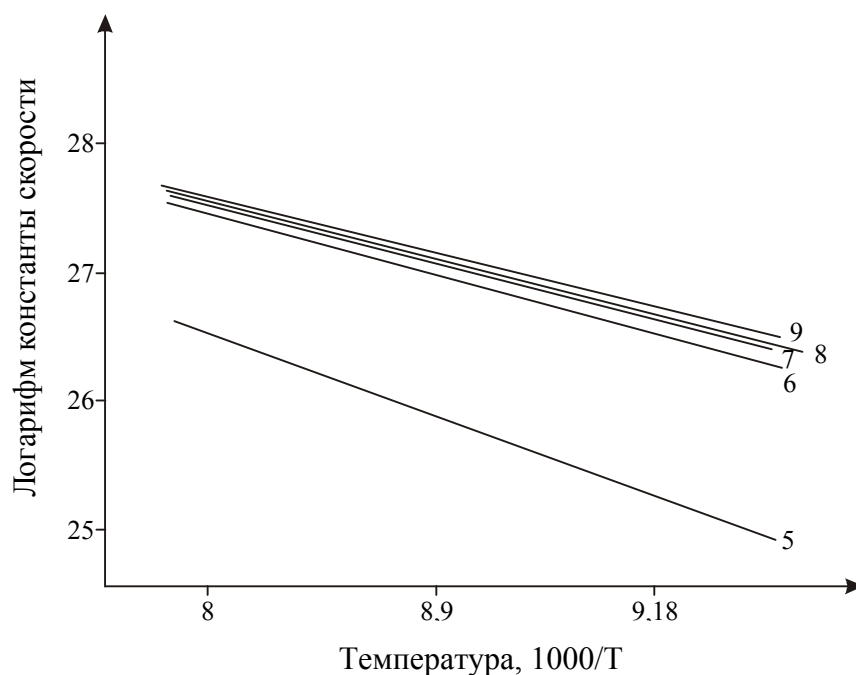


Рис. 7. Зависимости логарифма скорости от обратных температур для обменных реакций (табл. 3)

Алгоритм оценки констант элементарных реакций включает следующие этапы:

- систематизацию компонентов реакционной системы в реакционные серии;
- оценку энергий прочности связей представительных компонентов реакционных серий в каждом типе реакций;
- построение зависимостей энергии наименее прочной (активной) связи от числа атомов углерода в молекуле для каждой реакционной серии и для каждого типа элементарной реакции;
- построение качественных зависимостей энергий активации элементарных реакций от числа атомов углерода в молекуле для каждой реакционной серии и для каждого типа элементарных реакций (с учетом степени компенсации и экспертных экспериментальных данных);
- построение качественных зависимостей для предэкспоненциальных множителей (на основании анализа экспериментальных данных, с учетом отсутствия ЛКЭ, симбатной корреляции с энергиями активации, с учетом экспертных экспериментальных данных) для каждой реакционной серии и каждого типа элементарных реакций;
- расчет констант скоростей, корректировка значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей для каждой реакционной серии, для каждого типа элементарной реакции;
- верификация кинетических параметров, построение количественных зависимостей для энергий активации и предэкспоненциальных множителей элементарных реакций для каждой "реакционной" серии и каждого типа элементарных реакций.

Количественное положение зависимостей в плоскости кинетических параметров однотипных реакций (рис. 5) определяется на основе достоверных экспертных оценок экспериментальных данных. Погрешность метода определяется достоверностью экспертных оценок энергий активации и предэкспоненциальных множителей и степенью адекватности корреляций с реакционной способностью УВ в реакционных сериях.

Прикладное значение метода выходит за рамки процесса пиролиза [5], он пригоден при моделировании различных многокомпонентных нефтехимических и химических процессов.

Литература

1. Кравцов А. В., Сваровская Н. А., Яблонский Г. С. Оценка энергий активаций реакций пиролиза бензинов / Новосибир.: Препринт ИК СО АН СССР, 1986. – 26 с.
2. Сваровская Н. А. Метод "реакционных серий". Компьютеризированный справочник. Физико-химические процессы в газе и плазме. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. – М.: МГУ, 1992. – с. 196.
3. Сваровская Н. А., Кравцов А. В., Москвин В. С., Яблонский Г. С. Физико-химические вопросы построения укрупнённых моделей на примере реакций пиролиза / Новосибир.: Препринт ИКиК СО АН СССР, 1984. – 60 с.
4. Сваровская Н. А., Зеленко И. Ю. Физико-химические вопросы построения детерминированных моделей пиролиза углеводородного сырья /Томск: Препринт ТПУ, 1999 . – 42 с.
5. Сваровская Н. А., Зеленко И. Ю. Перспективный подход в моделировании процессов переработки углеводородного сырья // Наука и технология углеводородов, 2003. – № 4. – с. 59–67.