

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ СУЛЬФИДОВ ФОСФОРА

Е. А. Еркушкина, Г. П. Дудчик, О. Г. Полячков, Г. И. Новиков

Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром исследована парофазная система фосфор — сера в широком интервале составов ($P_4 + P_4S_3$) — ($P_4S_{10} + S_2$), температур (800–1200 К) и давлений (250–1400 мм рт. ст.).

На основании результатов тензиметрических исследований с использованием ЭЦВМ рассчитан состав насыщенного пара сульфидов фосфора. Критерием правильного выбора основных молекулярных форм в паре являлась независимость результатов расчета констант изучаемых реакций от условий опытов, поскольку при изменении соотношения фосфор — сера набор молекулярных форм остается одним и тем же, а меняется лишь соотношение их парциальных давлений. Установлено, что наиболее вероятными соединениями, присутствующими в ненасыщенном паре сульфидов фосфора, являются P_4S_{10} , P_4S_8 , P_4S_6 , P_4S_2 , PS , P_4 , P_2 и ΣS_n ($n=2, 4, 6, 8$).

Определены температурные зависимости констант равновесий:

$$(P_4S_3) = (P_4) + 1,5(S_2) \lg K_p [\text{мм рт. ст.}]^{3/2} = 12,62 \pm 0,32 - (12\,200 \pm 360)/T,$$

$$2(PS) = 0,5(P_4) + (S_2) \lg K_p [\text{мм рт. ст.}]^{-1/2} = -6,64 \pm 0,37 - (7380 \pm 500)/T,$$

$$(P_4S_5) = (P_4S_3) + (S_2) \lg K_p [\text{мм рт. ст.}] = 8,54 \pm 0,42 - (6540 \pm 400)/T,$$

$$(P_4S_{10}) = (P_4S_5) + 2,5(S_2) \lg K_p [\text{мм рт. ст.}]^{5/2} = 15,31 \pm 0,81 - (7980 \pm 720)/T.$$

Поступила
18.II.1974

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 875—74 Деп. от 8 апреля 1974 г.

УДК 541.127 : 542.941.8

КИНЕТИКА ОДНОСТАДИЙНОГО ВАКУУМНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА В ИЗОПРЕН

Э. А. Шмулевич, М. Е. Баснер, Д. А. Большаков, В. П. Коробов,
А. И. Салтыков, А. И. Нефедова, Н. Ф. Орехова

Дифференциальным методом в интервале 570–630° С изучена кинетика процесса на промышленном катализаторе. При проведении эксперимента применяли статистическое планирование второго порядка, близкое к D-оптимальному. Промежуточное регрессионное описание позволило выяснить вид зависимостей скоростей дегидрирования, крекинга и коксообразования от парциальных давлений изопентана, изопентенов и изопрена. Предварительно было экспериментально установлено, что с учетом термодинамического торможения, от парциального давления водорода эти скорости и изменение активности катализатора практически не зависят.

Вид кинетических уравнений реакций дегидрирования подтверждает представления о его механизме, связанном с участием двух активных центров. Для скоростей реакций крекинга изопентана и коксообразования из изопрена, а также скелетной изомеризации углеводородов *изо*-строения предложены линейные модели по соответствующим углеводородам. Показано, что константы скорости дегидрирования, коксообразования и скелетной изомеризации экспоненциально зависят от количества кокса на катализаторе, а константа скорости крекинга от него не зависит.

Поиск оптимальных значений параметров кинетической модели производили на машине БЭСМ-6. Точность кинетической модели составляет 10–20% для реакций дегидрирования и 20–40% — для побочных, что дает возможность использовать ее при моделировании процесса в промышленном реакторе.

Поступила
14.II.1974

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука
Ярославль

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 841—74 Деп. от 8 апреля 1974 г.