

УДК 542.92+547.212+546.11-123

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. П. ЯМПОЛЬСКИЙ, Ю. В. МАКСИМОВ, С. И. КОРОЧУК, Р. А. КАЛИНЕНКО,
член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ КРЕКИНГЕ ЭТАНА

Применение дейтерированных соединений оказывается весьма плодотворным для исследования кинетики и механизма термических превращений углеводородов. Ранее было показано, что при помощи добавок дейтерированных углеводородов можно установить, протекают ли реакции дегидрирования мономолекулярно или бимолекулярно по радикальному механизму ⁽¹⁾. При использовании добавок дейтерированных соединений, стабильных в условиях эксперимента, но способных вступать в реакции отрыва дейтерия с атомами и радикалами, можно определить концентрации этих радикалов ⁽²⁾ или константы скорости соответствующих элементарных стадий, если концентрации известны из независимых данных. Добавками такого рода при температурах 750—950°С могут служить CD₄ и D₂. Для этих соединений (особенно для D₂) достаточно надежно известны константы скорости реакции



где R = CD₃ или D.

Зная эту константу скорости и измерив скорость накопления HD, можно определить концентрацию атомарного водорода. Это справедливо при условии, что HD не расходуется в результате вторичных реакций и что отсутствует какой-либо дополнительный источник образования HD. Единственной вторичной реакцией, в которую может вступать HD (исключая реакции присоединения к двойной связи, скорости которых сравнительно невелики), являются реакции типа:



Так, например, при крекинге этана в качестве R' могут выступать радикалы C₂H₅, H и CH₃. Ниже будет показано, что скорость реакций (2), (2') при R' = CH₃ или C₂H₅ столь мала, что не может обеспечить заметного расхода HD. Следовательно, молекула HD будет взаимодействовать только с атомарным водородом. Однако продуктами этой реакции могут являться либо снова HD, либо атом D, который при условии [R'H] ≫ [RD] и E_d(R'' - H) < E_d(R - D), где E_d — энергия диссоциации, вновь дает HD. Таким образом, расход HD должен протекать лишь в незначительной степени. Можно также показать, что реакция (1) является единственным источником образования HD.

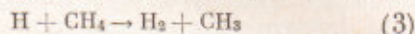
Крекинг этана был выбран в качестве модельной реакции. Опыты проводили со смесями C₂H₆ + 3,66% CD₄, C₂H₆ + 9,1% D₂ и C₂H₆ + 2,5% D₂. Для исследования возможности процессов изотопного обмена была проведена также серия опытов со смесью H₂ + 3,4% CD₄. Опыты проводили при давлении 100 мм рт. ст., температурах 700—900°С и временах реакции в пределах 0,05 — 0,1 сек. по той же методике, что и в ⁽¹⁾. Используемый в работе этан был чистым в пределах точности хроматографического анализа. Продажные тетрадейтерометан и дейтерий использовали без какой-либо очистки. CD₄ содержал 7,2% CD₃H и примесь воздуха, соответству-

ющую концентрации O_2 в рабочей смеси не выше 0,04%, а D_2 содержал 1% HD. Продукты реакции анализировали хроматографически. Определение концентрации HD проводили на масс-спектрометре MX-1302 при значении понижающего напряжения 75 в. При вычислении концентрации Н в опытах с добавками CD_4 вносили поправку на естественное содержание дейтерия и на $\text{понижение } H_3^+$. Измерение концентрации HD, образовавшегося по реакции (1) в опытах со смесью $C_2H_6 + D_2$, потребовало внесения поправки, учитывающих ионно-молекулярные реакции, а возможно и процессы изотопного обмена H_2 и D_2 , протекающие в масс-спектрометре. Для этой цели последовательно с масс-спектрометрическим анализом полученного в опыте водорода проводился анализ искусственных смесей H_2 и D_2 того же состава. Определение концентрации атомов Н проводили по формулам:

$$[H] = r(\text{HD}) / k_1 [CD_4], \quad (I)$$

$$[H] = r(\text{HD}) / k'_1 [D_2], \quad (I')$$

где $r(\text{HD})$ — скорость накопления HD. При расчете было принято значение $k_1 = 10^{-(10,07 \pm 11,3)/2,3RT}$, которое получали на основании приводимой в (3) для реакции



константы скорости, считая (4), что $A_1 = A_2$ и $E_1 - E_2 = 1,7$ ккал/моль. Принятое значение (5) для константы скорости

$k'_1 = 10^{-(10,12 \pm 9,39)/2,3RT}$, по-видимому, является наиболее надежным из всех приводимых в литературе для этой реакции.

Температурная зависимость для определенной таким образом концентрации атомарного водорода приведена на рис. 1, из которого видно, что при крекинге этана в интервале температур 700—900° и при давлении 100 мм рт. ст. концентрация атомов Н лежит в пределах $10^{11} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Хотя предельная относительная погрешность определения концентрации Н составляет около 70%, данные, полученные в опытах с добавками CD_4 и D_2 , согласуются с гораздо лучшей точностью. Не было также отмечено каких-либо различий результатов опытов с добавками 9,1 и 2,5% D_2 .

Масс-спектрометрический анализ водорода, полученного в опытах со смесью $H_2 + CD_4$, показал, что в условиях эксперимента не происходит ни изотопного обмена между H_2 и CD_4 , ни заметного термического распада CD_4 .

Рассмотрим теперь, при каких условиях реакция (2') с участием радикалов CH_3 или C_2H_5 может повлиять на результаты определения концентрации атомов кислорода. С учетом этой реакции выражения (I) и (I') следует преобразовать:

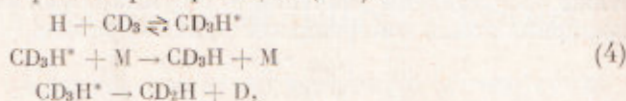
$$[H] = [HD] (1 + k'_2 [R'] \tau) / k_1 [CD_4] \tau; \quad (II)$$

$$[H] = [HD] (1 + k'_2 [R'] \tau) / k'_1 [D_2] \tau.$$

Эти соотношения для концентрации Н будут заметно отличаться от формул (I) и (I'), когда по порядку величины $k'_2 [R'] \tau \geq 1$. В случае $R' = CH_3$ для k'_2 в литературе можно найти следующие значения: $k'_2 = 10^{-(12,59 - 11,3)/2,3RT}$ (5); $k'_2 = 10^{-(11,79 - 12,3)/2,3RT}$ (3). При 1100° К константы скорости, вычисленные по этим формулам, отличаются на коэффициент 3. Принимая среднее значение, можно найти, что $k'_2 [CH_3] \tau > 1$ при $[CH_3] >$

* Здесь и далее константы скорости приведены в сек^{-1} или $\text{см}^3/\text{сек} \cdot \text{молек}$.

$> 10^{15,1} \text{ см}^{-3}$. Столь высокая концентрация CH_3 , соответствующая его содержанию 0,1%, не может быть достигнута при 1100° К. Аналогичный расчет для реакции (2') с участием этильного радикала при помощи константы скорости $k_2' = 10^{-(11,88+13,3)/2,3RT}$ (7) приводит к неравенству $[\text{C}_2\text{H}_5] > 10^{15,7} \text{ см}^{-3}$. Поскольку столь высокие концентрации CH_3 и C_2H_5 не могут быть достигнуты в условиях эксперимента, реакция (2) не искажает результатов определения $[\text{H}]$. При анализе данных опытов с системой $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CD}_4$ необходимо рассмотреть реакцию (8-10):



приводящую к появлению атомов D, которые с большой вероятностью дадут HD. Отметим, что при использовании добавок D_2 этот дополнительный источник HD отсутствует. Вклад, обусловленный протеканием реакции (4), будет существенным, если ее скорость соизмерима со скоростью реакции



Верхняя граница отношения скоростей реакций (4) и (5) равна

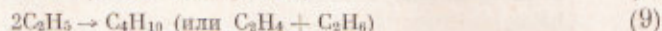
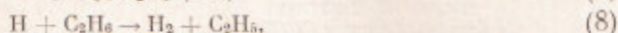
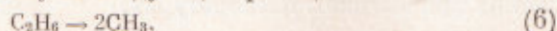
$$\frac{r_4}{r_5} = \frac{Z_0 \exp(-1,7/RT) [\text{H}]}{k_5 [\text{C}_2\text{H}_6]} p_1, \quad (\text{III})$$

где экспоненциальный член учитывает различие прочности C—H- и C—D-связей, p_1 — стерический фактор реакции (4'), и согласно (11) $k_5 = 10^{-(12,48+10,4)/2,3RT}$. Оценить отношение r_4/r_5 можно только приближенно, так как необходимо задать значение концентрации H (которая является искомой величиной) и кроме того неизвестно точное значение p_1 . Согласно такой оценке при 1100° К $r_4/r_5 = (0,1 \div 0,3) p_1$, а вклад реакции (4) должен быть еще меньшим. Совпадение результатов опытов с добавками CD_4 и D_2 , свидетельствует о том, что протекание реакции (4) практически не влияет на результаты определения концентрации атомов H. Если отбросить возможность взаимной компенсации ошибок, это совпадение можно, кроме того, рассматривать как указание на то, что константы скорости k_1 и k_1' известны с лучшей точностью, чем та, что соответствует приведенному для них в (3) и (5) доверительному интервалу.

Сопоставим теперь полученные значения концентрации атомов H со значениями, которые можно получить на основании радикально-цепной схемы крекинга этана. Согласно (12), при не слишком больших глубинах

$$[\text{H}]_{\text{ст}} = \frac{k_7}{k_8 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_{-7} [\text{C}_2\text{H}_4]} \sqrt{k_6 [\text{C}_2\text{H}_6]/k_9}, \quad (\text{IV})$$

где константы скорости соответствуют следующим реакциям:



и имеют приведенные ниже значения предэкспонентов и энергий активации:

A , см ³ /молек·сек	16,50	13,38	-10,92	-9,77	-10,26
E , ккал/моль	88	40,2	1,64	9,57	0
Источник	(13)*	(12)	(3)	(3)	(12)

Результаты расчета $[\text{H}]$ при различных температурах и при концентрациях этана и этилена, реализованных в опытах, представлены на рис. 1 прямой. Учитывая приближенный характер формулы (IV) и не очень высо-

* Для k_6 приводится и другое значение (12) $k_6 = 10^{18,3+88/2,3RT} \text{ сек}^{-1}$. Однако эта величина для оценки не использовалась, так как скорость превращения этана, измеренная в условиях эксперимента, оказывается меньше, чем скорость иницирования, определяемая приведенным выше значением k_6 .

кую точность, с которой известны некоторые входящие в нее константы скорости (прежде всего k_s), совпадение это следует считать вполне удовлетворительным.

По измеренным концентрациям атомов Н можно вычислить эффективную константу скорости цепного процесса разложения этана, определяемую как:

$$k_e = k_s[\text{H}]. \quad (\text{V})$$

Ниже сопоставлены значения k_e с суммарными константами скорости превращения этана, измеренными в данной работе.

Т-ра, °C	788	820	840	863
k_e , сек ⁻¹	1,7	4,2	7,1	12,9
$k_{\text{C}_2\text{H}_6}$, сек ⁻¹	1,0	6,2	7,3	14,4

Тот факт, что в пределах экспериментальной погрешности эти две величины совпадают, позволяет сделать заключение о преобладающей роли радикально-цепного процесса при крекинге этана в изученных условиях.

Результаты работы свидетельствуют о том, что метод меченых молекул с применением дейтерированных соединений позволяет с высокой чувствительностью и достаточной точностью определять концентрации участвующих в процессе свободных радикалов. Минимальная концентрация атомов Н, измеренная в работе, составляет 10^{11} ат/см³, причем чувствительность может быть повышена еще по крайней мере на порядок увеличением добавки RD (см. формулу (I)).

Таким образом, при помощи описываемой методики в сложном химическом процессе можно определить концентрации атомарного водорода до 10^{10} ат/см³, т. е. по своей чувствительности данный метод определения концентраций атомарного водорода не уступает методу э.п.р.

Зная концентрации атомов водорода, можно измерять константы скорости реакций замещения (отрыва) с их участием, точно так же как были первоначально определены [Н]. Такой способ определения констант скорости аналогичен хорошо известному методу конкурентных реакций. Существенно однако, что точность, с которой можно установить [Н], а следовательно определяемую константу скорости, близка к точности, по-видимому, наиболее достоверной в химической кинетике константы скорости реакции $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD}_2 + \text{D}$. В то же время константы скорости многих реакций $\text{H} + \text{RH}(\text{RD}) \rightarrow \text{H}_2(\text{HD}) + \text{R}$ могут быть точно измерены лишь при низких температурах, а их использование для описания высокотемпературных процессов всегда основано на экстраполяции в значительных интервалах температур. Таким образом, можно со сравнительно большой точностью определять константы скорости элементарных реакций замещения при высоких температурах.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Поступило
23 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. П. Ямпольский, Ю. В. Максимов, К. П. Лавровский, Кинетика и катализ, 12, № 5 (1971).
- ² N. R. Trenner, K. Morikawa, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 5, 203 (1937); C. P. Fenimore, G. W. Jones, J. Phys. Chem., 65, 298 (1961).
- ³ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозаменных реакций, «Наука», 1970.
- ⁴ J. K. McNesby, A. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 76, 1416 (1954).
- ⁵ A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 47, 4241 (1967).
- ⁶ E. Whittle, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., 21, 993 (1953).
- ⁷ M. H. J. Wijnen, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., 20, 205 (1952).
- ⁸ K. Morikawa, B. Benedict, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 5, 212 (1937).
- ⁹ В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1187.
- ¹⁰ M. J. Kurilo, G. A. Hollinden, R. B. Timmons, J. Chem. Phys., 52, 1773 (1970).
- ¹¹ A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., 19, 329 (1951).
- ¹² С. У. Бенсон, Основы химической кинетики, М., 1964, стр. 310.
- ¹³ M. C. Lin, K. J. Laidler, Trans. Farad. Soc., 64, 79 (1968).