

УДК 542.921.4 + 547.313.2 + 546.11-123

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. П. ЯМПОЛЬСКИЙ, Ю. В. МАКСИМОВ,
член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЭТИЛЕНА

Для исследования механизма термических превращений этилена может быть применен метод определения концентраций атомарного водорода с помощью добавок дейтерированных соединений, первоначально использованный для изучения крекинга этана ⁽¹⁾. Было исследовано термическое разложение этилена с добавками D₂ (3,7 и 7,0%) и CD₄ (4,3 и 9,7%) при давлениях 30—180 мм рт. ст. и температурах 780—950° С. В опытах использовали ту же методику, что и в работе ⁽¹⁾. Изотопный состав водорода определялся масс-спектрометрическим методом. Концентрации атомов H вычисляли по формулам:

$$[H] = r(HD)/k_1 [D_2], \quad (I)$$

$$[H] = r(HD)/k_2 [CD_4], \quad (II)$$

где $r(HD)$ — скорость образования HD, а для констант скорости реакций



приняты значения $\lg k_1 = -10,12 - 9,39/2,3 RT$ ⁽²⁾; $\lg k_2 = -10,07 - 14,6/2,3 RT$ см³/молекул·сек ⁽¹⁾. Если образующийся по реакции (1) атом D будет преимущественно вступать в реакцию отрыва водорода, давая HD, из условия стационарности концентрации D

$$k_1 [H] [D_2] = k_3 [D] [RH], \quad (III)$$

где k_3 — константа скорости реакции



следует, что скорость образования HD вдвое больше скорости реакции (1), и в знаменателе формулы (I) должен появиться коэффициент 2. Сказанное выше относится, в частности, к крекингу этана ⁽¹⁾. При пиролизе этилена атом D преимущественно вступает в реакции присоединения, а не отрыва, поэтому справедливой оказывается формула (I).

Метод определения [H] по скорости образования HD ⁽¹⁾ основан на предположении, что реакции (1) или (2) являются единственными источниками HD, и вторичными реакциями HD можно пренебречь. Последнее прямо следует из того факта, что глубина изотопного обмена D₂ (а следовательно, и вторичных реакций HD), в условиях опыта не превышала 20%. Более сложной задачей являлся учет других возможных источников HD. Таким источником, в частности, могут быть протекающие при высоких температурах процессы изотопного обмена с участием колебательно-возбужденных молекул, подробно изученные в последние годы ⁽³⁾. Реакции эти особенно характерны для простых (H₂, D₂, N₂) и ненасыщенных молекул (C₂H₂—C₂D₂, C₂H₂—D₂) и протекают с низкими энергиями активации (25—30 ккал/моль). В то же время для насыщенных многоатомных молекул (CH₄—CD₄) изотопный обмен протекает по радикально-цепному механизму с энергией активации 70 ккал/моль ⁽⁴⁾. Если бы концентрации

атомов Н, измеренные в опытах с добавками D₂ и CD₄, сильно различались, а именно (Н)_{D₂} ≫ (Н)_{CD₄}, можно было бы ожидать, что это связано с протеканием молекулярных реакций изотопного обмена. В противном случае вклад этих реакций, по-видимому, несуществен.

Результаты определения концентрации атомарного водорода при пиролизе этилена представлены на рис. 1. Полученные значения [Н] не

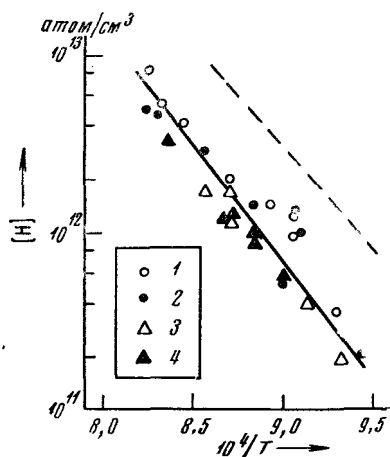


Рис. 1. Концентрации атомов Н при пиролизе этилена 1 — C₂H₄ + CD₄, p = 100 мм рт. ст.; 2, 3, 4 — C₂H₄ + D₂, p = 100, 180 и 30 мм рт. ст. соответственно; штриховая линия — [Н] при крекинге этана (1)

меняются при замене D₂ на CD₄, не зависят от полного давления в системе, которое изменяли в 6 раз, и, наконец, не зависят от величины добавки дейтерированного соединения. Температурный коэффициент стационарной концентрации атомов Н соответствует энергии активации 61 ± 5 ккал/моль. Близкое совпадение [Н]_{D₂} и [Н]_{CD₄} может служить указанием на то, что HD в присутствии D₂ и CD₄ образуется по элементарным реакциям (1) и (2), и согласуется с тем, что основной вторичной реакцией атома D является присоединение.

При анализе данных, представленных на рис. 1, прежде всего обращают на себя внимание высокие абсолютные значения [Н]. При пиролизе этилена при 800—950° концентрации атомарного водорода оказываются всего в 3—4 раза ниже, чем [Н], измеренные в том же интервале температур при крекинге этана, который имеет радикально-цепной

механизм, причем атомы Н участвуют в продолжении основной цепи. Это заставляет сразу отбросить предположение о чисто молекулярном механизме пиролиза C₂H₄.

Для сравнения полученной экспериментальной концентрации атомов Н со значениями, следующими из различных моделей пиролиза этилена, необходимо знать константы скорости инициирования, в качестве которого были рассмотрены следующие реакции:

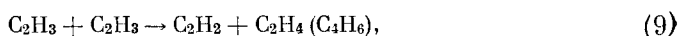


Эти величины могут быть вычислены с помощью термохимических параметров этих реакций. Наименее точно известна теплота образования винильного радикала ΔH_f° (C₂H₃), для которой здесь будет принято значение 64 ккал/моль. Другие приводимые в литературе значения отличаются на ± 5 ккал/моль (5, 6), что соответствует в вычисляемых с помощью ΔH_f° (C₂H₃) константах равновесия и скорости при 1200° коэффициенту ~8. Реакцию (5) обычно не рассматривают на том основании, что она имеет слишком высокую энергию активации. Однако процесс распада сложной молекулы с образованием атома или простого радикала, как правило, характеризуется высокими значениями предэкспонента 10¹⁶—10¹⁸ сек⁻¹ (6). В результате соответствующие константы скорости при высоких температурах, когда вклад экспоненциального члена не столь существен, оказываются соизмеримыми с константами скорости реакций, имеющих более низкую энергию активации (например, реакции (4)). Для определения k₅ была вычислена константа равновесия K₅. Необходимые для расчета значения ΔH_f° , S° и C_p° заимствованы из (6). В области температур 1200° К константу равновесия K₅ можно представить $\lg K_5 = 7,5 - 105,8 / 2,3RT$

(молек/см³). Приняв, согласно (7), для константы скорости обратной реакции значение $k_{-5} = 6 \cdot 10^{-11}$ см³/молек·сек, получили значение k_5 , приведенное ниже. В качестве стадий продолжения цепи были приняты реакции (6) — (8). Первая из них рассмотрена Бенсоном и Хаугеном (8). Однако нельзя исключать, что распад винильного радикала протекает по первому порядку (реакция (7)):



Наконец, в качестве процессов обрыва цепей рассматривались реакции квадратичной (9) и линейной (10) гибели C_2H_3 радикалов:



причем для k_9 принималось значение такое же, как для рекомбинации этильных радикалов, для которой имеются многочисленные данные (9). Значения всех констант скорости, использованных при расчете концентрации Н и ее температурного коэффициента E_{H} , были следующие:

Реакция	4	5	6	7	8	9
$\lg A$						
(см ³ ·молек ⁻¹ ·сек ⁻¹ , или сек ⁻¹)	-9,1	17,7	-8,9	14	-10,9	-10,4
E , ккал/моль	64,7	105,8	31,5	40,0	7,2	—
Источник	(8)	Расчет по K_5 и k_{-5}	(8)	(10)	(11)	(9)

Результаты расчета для восьми вариантов механизма, различающихся стадиями инициирования, продолжения цепи и обрыва, представлены в табл. 1. Там же приведены результаты эксперимента. Сравнение проводилось по четырем параметрам: порядку $[\text{H}]$ по этилену, порядку по этилену для суммарной реакции, абсолютной величине $[\text{H}]$ при некоторой температуре и энергии активации E_{H} . Очевидно, что две последние величины должны зависеть от погрешностей использованных при расчете констант скоро-

Таблица 1

Различные радикально-цепные модели пиролиза C_2H_4

№ модели	Иницирование	Обрыв	Распад C_2H_3	Показатель n в формуле $[\text{H}] \sim [\text{C}_2\text{H}_4]^n$	Порядок реакции по C_2H_4	$[\text{H}]$ при 1200° К, атом/см ³	E_{H} ккал/моль
	порядок						
1	2	2	2	1	2	$1,6 \cdot 10^{10}$	56,6
2	2	2	1	0	1	$4,0 \cdot 10^{13}$	65,1
3	2	1	2	2	3	—	76,2
4	2	1	1	1	2	—	97,5
5	1	2	2	1/2	1,5	$1,0 \cdot 10^{11}$	77,2
6	1	2	1	-1/2	0,5	$2,5 \cdot 10^{14}$	85,7
7	1	1	2	1	2	—	130,1
8	1	1	1	0	1	—	138,6
Эксперимент				0	1	$5 \cdot 10^{12}$	61 ± 5

сти. Концентрации атомарного водорода вычислялись только для квадратичного обрыва. Порядок реакции по этилену для тех же условий эксперимента был установлен ранее (12).

Как видно из табл. 1 только для двух моделей (2 и 8) удается получить $[\text{H}]$, которые бы не зависели от $[\text{C}_2\text{H}_4]$, однако модель 8 дает неоправданно высокое значение E_{H} . Из механизма Бенсона-Хаугена (8) (модель 1) следует прямая пропорциональность между $[\text{H}]$ и $[\text{C}_2\text{H}_4]$ и второй порядок

по этилену, что не согласуется с результатами эксперимента (см. например, ^(12, 13)). Модель 1 дает значение $[H]$ на 2,5 порядка ниже экспериментального. Значение, полученное для модели 2, ближе всего к экспериментальному и отличается от него меньше чем на порядок. Неожиданно высокое значение $[H]$ было получено для модели 6 с иницированием по реакции (5). Оно, по-видимому, завышено, что связано с приближенным характером расчета k_5 . Наконец, экспериментальное значение E_H лучше всего согласуется с величинами, вычисленными для механизмов (1) и (2). Значение E_H для всех остальных моделей оказываются существенно выше.

Таким образом, наилучшее согласие с данными эксперимента наблюдается для модели 2, характеризуемой квадратичным зарождением и гибелью цепей и распадом винильного радикала по первому порядку.

Следует отметить, что наряду с последовательностью реакций (7) и (8) должна иметь место другая цепь ⁽⁸⁾:



и далее — реакция (8). Протекание реакции по этому направлению должно приводить к возрастанию n до 1, суммарного порядка по C_2H_4 — до 2 и снижению E_H до 32 ккал/моль. Поскольку протекание реакции (11) должно становиться преобладающим при более низких температурах и высоких парциальных давлениях этилена, выводы данной работы относятся преимущественно к пиролизу этилена при температурах 850—950° С и выше.

Для выяснения роли молекулярных реакций дегидрирования при пиролизе этилена следовало бы сравнить наблюдаемую в эксперименте скорость образования водорода со скоростью реакции (8). Такая оценка, однако, затруднена из-за недостаточной надежности приводимых для k_8 значений ^(8, 14, 11). Оценить вклад молекулярных реакций можно, определяя изотопный состав водорода в продуктах пиролиза смесей $C_2H_4 + C_2D_4$ так же, как это было сделано ранее для систем с $C_2H_2 + C_2D_2$ и $C_2H_4 + C_2D_2$ ⁽¹⁵⁾. Предварительные опыты с $C_2H_4 + C_2D_4$ показывают, что скорость молекулярных реакций дегидрирования при 750—800° может составлять около 50% от общей скорости образования водорода в системе. При этом по молекулярному механизму может протекать не только дегидрирование этилена до ацетилена, но и элементарный распад этилена на поверхности и вторичные реакции ацетилена ⁽¹⁵⁾. Это подтверждается тем, что при пиролизе этилена скорость образования H_2 всегда больше, чем сумма скоростей образования C_2H_2 и C_4H_6 ⁽¹²⁾.

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

Поступило
16 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. П. Ямпольский, Ю. В. Максимов и др., ДАН, **200**, 651 (1971).
- ² A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., **47**, 4241 (1967). ³ S. H. Bauer, 11 Symposium on Combustion, San Francisco, 1966, p. 759. ⁴ A. Burcat, A. Lifshitz, J. Chem. Phys., **52**, 3613 (1970). ⁵ M. L. Boyd, M. H. Back, Canad. J. Chem., **46**, 2427 (1968). ⁶ С. Бенсон, Термохимическая кинетика, М., 1971.
- ⁷ D. R. Blackmore, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A, **271**, 34 (1963).
- ⁸ S. W. Benson, G. R. Haugen, J. Phys. Chem., **71**, 1735 (1967). ⁹ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970. ¹⁰ M. H. Back, Canad. J. Chem., **49**, 2199 (1971). ¹¹ В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй Мэн-юань, ДАН, **149**, 1095 (1963). ¹² Ю. П. Ямпольский, А. М. Бродский и др., Нефтехимия, **4**, 691 (1964). ¹³ G. V. Skinner, R. C. Sweet, S. K. Davis, J. Phys. Chem., **75**, 1 (1971). ¹⁴ В. Н. Панфилов, Автореф. кандидатской диссертации, Новосибирск, 1964. ¹⁵ Ю. П. Ямпольский, Ю. В. Максимов, К. П. Лавровский, ДАН, **205**, № 1 (1972).