

УДК 542.92+547.211

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. П. ЯМПОЛЬСКИЙ, В. М. РЫБИН, Э. И. МОЛОДЫХ

ПРИРОДА ПЕРВИЧНОЙ СТАДИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА МЕТАНА

(Представлено академиком В. Н. Кондрагевым 3 IV 1974)

Многочисленные схемы начальной стадии пиролиза метана * расходятся прежде всего в том, что в качестве первичного процесса в них постулирована реакция



или реакция



Сравнительно близкие энергии активации обоих процессов (103 ± 2 и 90 ± 5 ккал/моль) соответствуют при высоких температурах, при которых протекает распад метана, различию экспоненциальных членов констант скорости примерно на порядок. При наличии сильного компенсационного эффекта в величинах предэкспонентов выбор между этими реакциями на основании только энергетических соображений затруднен. Во многих случаях на наблюдаемые энергии активации процесса могли влиять гетерогенные явления. Даже в ударных волнах, где процесс протекает в строго гомогенных условиях, наблюдаемые энергии активации в одних случаях ⁽³⁾ указывали на реакцию (2), а в других ⁽⁴⁾ на реакцию (1) в качестве начальной стадии процесса.

Недостаточным для выяснения природы первичного процесса является и установленный еще в 30-х годах и в дальнейшем подтвержденный факт, что первичным стабильным продуктом реакции является этан: его образование возможно как в результате реакций с участием CH_3 , так и с участием CH_2 . Дополнительные осложнения могут возникать из-за возможности ⁽⁵⁾ взаимных превращений CH_2 и CH_3 , например, по реакции



Изотопный состав этанов, образующихся при пиролизе смесей CH_4 и CD_4 , при определенных условиях позволяет судить о механизме начальной стадии пиролиза метана и природе первичного элементарного акта распада CH_4 . Возможность подобного способа изучения механизма реакции была впервые отмечена в работе ⁽⁶⁾, авторы которой проанализировали несколько наиболее правдоподобных механизмов начальной стадии и рассчитали для них изотопный состав этана. Сопоставление составов, предсказываемых на основе различных моделей и наблюдаемых при пиролизе метана в аргоновом плазматроне ($T=1700-4000^\circ\text{K}$, степень превращения CH_4 1,5–40%) привело авторов к выводу, что распад метана протекает по реакциям (2) и (3), после чего следует рекомбинация метильных радикалов. В работе ⁽⁶⁾ не был учтен, однако, изотопный обмен метанов. Хорошо известно, что при высоких температурах дейтеро-водородный обмен протекает с существенно большей скоростью, чем химические превращения тех же соединений. Можно ожидать, что в опытах, в которых степень химического превращения метана достигала 40%, должен был

* Их подробную сводку и обсуждение можно найти в обзорах ^(1, 2).

иметь место весьма глубокий обмен дейтерия в метанах. Тот факт, что при 1700 и 4000° был получен идентичный изотопный состав этанов, позволяет предположить, что и при 1700° К (степень превращения $\text{CH}_4 \sim 1,5\%$) изотопным обменом также нельзя было пренебречь.

В связи с этим была предпринята попытка вновь исследовать изотопный состав этанов, образующихся при пиролизе $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$, но уже при малых и контролируемых степенях протекания изотопного обмена в метанах. Опыты проводились при 1310–1480° К, давлениях 40 и 100 тор со смесями $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ (9,1%) и $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ (23,1%). Времена пребывания лежали в пределах 0,02–0,1 сек. Эксперименты проводились в прочном кварцевом реакторе с сечением в виде кольцевого зазора (0,84 см²), имевшем постоянную температуру на 85–90% длины рабочей части. Температуру газа определяли с помощью семи Pt/Pt—Rh термопар. Особое внимание было уделено очистке реагентов. Исползованный в работе метан осушали над P_2O_5 , а затем адсорбировали при 77° К на активированном угле. В процессе медленной десорбции отбирали первые порции газа, при этом углеводородные примеси к метану (C_2H_6 , C_3H_8) полностью задерживались адсорбентом. Для очистки от следов кислорода CH_4 и CD_4 пропускали над свежеевосстановленной медной стружкой при 200–300° С. Содержание кислорода в рабочей смеси не превышало 0,01%. Дейтерометан содержал 8% CHD_3 .

Продукты реакции разделяли при температуре жидкого и твердого азота на водород, метан и углеводороды C_2 . Изотопный состав газов определяли на масс-спектрометре МХ-1302 при ионизирующей энергии электронов 75 эв. При определении содержания различных дейтероэтанов использовали масс-спектр в области масс 36–30, т. е. масс-спектр смеси молекулярных ионов. При анализе вносились поправки на присутствие ¹³С и на осколочные ионы. При этом были использованы эталонные масс-спектры индивидуальных дейтероэтанов (⁵). При определении изотопного состава метанов непосредственно после анализа продуктов реакции проводился анализ исходной смеси CH_4 и CD_4 , напущенной в масс-спектрометр до того же давления. После вычитания поправок к ионным токам I_{17} и I_{19} , учитывающих осколочные ионы и примесь CHD_3 к CD_4 в исходной смеси, определяли концентрацию CH_3D и количество образовавшегося в процессе реакции обмена CHD_3 . Погрешность масс-спектрометрического определения содержания одного из компонентов двухкомпонентной смеси при объемной концентрации не менее 10% составляет 2%.

Изотопный состав этанов в общем случае должен зависеть от механизма их образования, соотношения $\text{CH}_4 : \text{CD}_4$ в исходной смеси, степени протекания изотопного обмена и изотопных эффектов. Будем в первом приближении считать, что изотопным эффектом при высоких температурах можно пренебречь, и что степень изотопного обмена мала (как показал масс-спектрометрический анализ метанов, она лежала в пределах 4–11%). Тогда для смеси известного состава распределение дейтероэтанов будет определяться только механизмом реакции. Рассмотрим дейтеросостав этанов, ожидаемый для смеси с соотношением $\text{CH}_4 : \text{CD}_4 = 10 : 1$.

1. Если первичным актом термического распада CH_4 является реакция (1), то образование C_2H_6 возможно при рекомбинации метильных радикалов (механизм, впервые предложенный в (⁷) и неоднократно обсуждавшийся в литературе) или (см. (⁸)) по реакции



При таком механизме в продуктах должны содержаться только этаны $-d_0$, $-d_3$ и $-d_6$ в соотношении $[d_0] : [d_3] : [d_6] = 82,6 : 16,5 : 0,83$.

2. Согласно механизму Касселя (⁹), распад CH_4 протекает по реакции (2), после чего следует



При таком механизме будут возникать только «четные» этапы в соотношении $[d_0]:[d_2]:[d_4]:[d_6]=82,6:8,25:8,25:0,83$.

3. При условии, что образующийся по реакции (5) колебательно-возбужденный $C_2H_6^*$ не успевает стабилизироваться при столкновениях и преимущественно претерпевает распад, образование этана будет происходить при участии метильных радикалов



даже если распад метана протекает по реакции (2). При этом будут возникать все дейтерозтаны в соотношениях $[d_0]:[d_1]:[d_2]:[d_3]:[d_4]:[d_5]:[d_6]=$

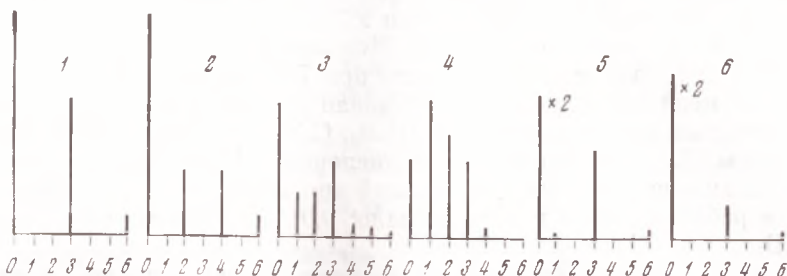


Рис. 1. Распределения дейтерозтанов, рассчитанные для механизмов 1-4 (1-4), и экспериментальные ($CH_4:CD_4=3,35:1$, $1320^\circ K$) (5, 6)

$=75,3:7,17:7,34:8,95:0,58:0,41:0,25$. Такой же состав дейтерозтанов должен наблюдаться, если CH_2 будет в основном вступать в реакцию отрыва.

4. Наконец, если бы процессы изотопного обмена в метане, этане или в промежуточных продуктах образования этана протекали столь быстро, что достигали равновесия, можно было бы ожидать распределения дейтерия и протия в этанах по закону случая: $[d_0]:[d_1]:[d_2]:[d_3]:[d_4]:[d_5]:[d_6]=56,4:33,9:8,5:1,1:0,08:3 \cdot 10^{-3}:5 \cdot 10^{-5}$. Приведенные выше предполагаемые распределения дейтерозтанов для различных механизмов были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными в опытах со смесью состава $CH_4:CD_4=10:1$. Как следует из табл. 1, экспериментальный

Таблица 1

Распределение дейтерозтанов при термическом разложении смеси $CH_4:CD_4=10:1$

T, °K	P, тор	τ, сек.	Состав дейтерометанов, %					δ*, %	Состав дейтерозтанов, %						
			d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄		d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆
1323	100	0,09	90,4	0,8	—	1,1	7,7	1,0	90,8	0,38	0,24	8,23	0,05	0,02	0,29
1373	100	0,12	90,1	1,3	—	1,4	7,2	1,8	87,7	0,89	1,1	9,88	0,11	0,02	0,25
1480	40	0,02	90,6	0,6	—	1,0	7,8	0,9	91,6	0,29	—	7,71	0,03	0,005	0,31

* Степень превращения δ характеризует образование углеводородов C_2 из CH_4 , причем $[C_2H_6] \gg [C_2H_4] \gg [C_2H_2]$.

состав дейтерозтанов ближе всего соответствует рассчитанному для механизма 1. Уменьшение отношения $CH_4:CD_4$ в исходной смеси с 10:1 до 3,35:1 изменяет распределение дейтерозтанов, однако и в этом случае наблюдается качественное соответствие экспериментального и рассчитанного для механизма 1 распределения (рис. 1).

Количественные различия экспериментальных и расчетных распределений дейтерозтанов легко объясняются при учете изотопного эффекта и изо-

топного обмена в метанах. Так, при $\text{CH}_4 : \text{CD}_4 = 10 : 1$ в отсутствие кинетического изотопного эффекта $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{D}_6$ должно равняться 100, тогда как наблюдаемое значение этого отношения равно 320 ± 20 . Такая величина соответствует кинетическому изотопному эффекту разрыва C—H- и C—D-связей, $\alpha = (320/100)^{1/2} = 1,8$. Полученное значение α хорошо согласуется с измеренными ранее величинами изотопных эффектов распада углеводородов при высокой температуре ⁽¹⁰⁾ и с предсказанными теорией ⁽¹¹⁾.

Присутствие в продуктах небольших количеств этанов $-d_1$, $-d_2$, $-d_4$ и $-d_5$ может быть объяснено наличием примеси CHD_3 в исходной смеси и

Т а б л и ц а 2

Влияние обмена на состав дейтерозтанов

T, °K	1323	1373	1323
Смесь $\text{CH}_4 : \text{CD}_4$	10 : 1	10 : 1	3,35 : 1
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{D}]/[\text{C}_2\text{H}_6]$	$0,42 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
$[\text{CH}_3\text{D}]_{\text{cp}}/[\text{CH}_4]_{\text{cp}}$	$0,44 \cdot 10^{-2}$	$0,73 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$
$[\text{C}_2\text{HD}_5]/[\text{C}_2\text{D}_6]$	0,076	0,086	0,112
$[\text{CHD}_3]_{\text{cp}}/[\text{CD}_4]_{\text{cp}}$	0,10	0,126	0,105

появлением дейтерометанов CH_3D и CHD_3 в результате обмена. Так, например, если этаны $-d_0$ и $-d_1$ образуются при рекомбинации



то $[\text{C}_2\text{H}_5\text{D}]/[\text{C}_2\text{H}_6] = [\text{CH}_3\text{D}]_{\text{cp}}/[\text{CH}_4]_{\text{cp}} = 1/2 [\text{CH}_3\text{D}]_{\text{r}}/[\text{CH}_4]_{\text{cp}}$. Аналогично должно выполняться соотношение $[\text{C}_2\text{HD}_5]/[\text{C}_2\text{D}_6] = 1/2 ([\text{CHD}_3]_0 + [\text{CHD}_3]_{\text{r}})/[\text{CD}_4]_{\text{cp}}$. Как видно из табл. 2 указанные величины совпадают. Наблюдаемые количества этанов $-d_2$ и $-d_4$ также удается объяснить, постулируя рекомбинацию различных дейтерометильных радикалов.

Найденная в ударных трубах ⁽⁴⁾ и методом адиабатического сжатия ^(12, 13) величина энергии активации распада метана, равная 103 ккал/моль, согласуется с тем, что образование этана протекает нецельным путем, т. е. при рекомбинации метильных радикалов.

Таким образом, данные работы полностью подтверждают предположение, что распад метана протекает по реакции (1), а образование этана — при рекомбинации метильных радикалов.

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

Поступило
27 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. S. Khan, B. L. Crynes, *Ind. Eng. Chem.*, v. 62, № 10, 54 (1970). ² А. М. Бродский, Ю. П. Ямпольский, В кн. С. А. Миллер, *Ацетилен*, М., 1969, стр. 654. ³ V. Kevorkian, C. E. Heath, M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, v. 64, 964 (1960). ⁴ G. B. Skinner, R. A. Ruerwein, *J. Phys. Chem.*, v. 63, 1736 (1959). ⁵ I. A. Bell, G. B. Kistlikowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 84, 3417 (1962). ⁶ Т. В. Федосеева, Н. Я. Черняк и др., *Химия высоких энергий*, т. 4, 268 (1970). ⁷ C. Vawn, R. Tipper, *Disc. Farad. Soc.*, № 2, 104 (1947). ⁸ F. O. Rice, M. D. Dooley, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 56, 2747 (1934). ⁹ L. S. Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 57, 833 (1934). ¹⁰ Ю. П. Ямпольский, Ю. В. Максимов, К. П. Лагровский, *Кинетика и катализ*, т. 13, 130 (1972). ¹¹ S. Rühlmann, *Zs. phys. Chem.*, B. 242, 353 (1969). ¹² И. Е. Волохонович, А. М. Маркевич и др., *ДАН*, т. 146, 387 (1962). ¹³ В. Н. Кондратьев, В сборн. *Химическая кинетика и цепные реакции*, «Наука», 1966, стр. 165.