

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН,
Л. В. ШЕВЕЛЬКОВА, Р. А. КАЛИНЕНКО

**ОЦЕНКА КОНСТАНТ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АТОМОВ ВОДОРОДА С ЭТИЛЕНОМ И ДИВИНИЛОМ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Для оценки констант скорости ряда элементарных реакций, протекающих при крекинге с участием атомов водорода, нами был разработан метод определения концентрации атомов водорода, образующихся в процессе распада как индивидуальных углеводородов, так и их смесей. Метод, подробно описанный в работе (1), основан на введении в исходную смесь индикаторных добавок пропилена, меченного радиоактивным углеродом ^{14}C . В условиях относительно высокой концентрации атомов H, как это, например, имеет место при крекинге этана, практически единственным направлением распада пропилена является реакция



константа скорости которой, измеренная при температурах крекинга ($800-870^\circ$), оказалась равной $(4,5 \pm 0,9) \cdot 10^{12}$ см³/моль·сек. При этом было показано, что скорость образования радиоактивного этилена пропорциональна концентрации атомов H. Исходя из этого, концентрацию атомов водорода в системе можно рассчитать по скорости образования радиоактивного этилена

$$[\text{H}] = V_{\text{C}_2\text{H}_4} / k_1 [\text{C}_3\text{H}_6]. \quad (I)$$

Зная концентрацию атомов H, можно определить константы скорости ряда элементарных реакций, протекающих с участием атомов водорода.

В настоящей работе с использованием этого метода была определена константа скорости взаимодействия атомов H с этиленом и дивинилом.

Были проведены опыты по крекингу этилена с добавкой (0,05 об.%) $^{14}\text{C}_3\text{H}_6$ при температуре $800-900^\circ$, давлении ~ 100 мм рт. ст. в проточной вакуумной установке с турбулентным реактором с кипящим слоем теплоносителя — измельченного кварца, по методике работы (2). Радиоактивность исходной смеси составляла 527 имп/см³·мин. В табл. 1 приведены данные ряда характерных опытов по распределению продуктов и появлению радиоактивности в этилене при крекинге смесей этилена с $^{14}\text{C}_3\text{H}_6$ в

Таблица 1

Состав (об.%) и радиоактивность A_i (имп/см³·мин) продуктов крекинга этилена с добавкой $^{14}\text{C}_3\text{H}_6$

T, °C	t, сек.	α	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}$	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	$\Sigma\text{C}_3\text{H}_4$	$\Sigma\text{C}_4\text{H}_6$	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
805	0,077	1,00	0,47	--	0,08	98,94	53,2	0,12	0,06	--	0,03	0,30	--
806	0,084	1,00	0,40	--	0,06	99,12	55,7	0,01	0,07	--	0,02	0,32	--
849	0,070	1,00	1,26	--	0,12	97,39	132,4	0,14	0,11	0,03	0,02	0,93	--
850	0,062	1,00	1,24	--	0,13	97,34	160,4	0,16	0,10	0,04	0,01	0,98	--
889	0,024	1,00	1,40	0,11	0,11	96,89	396,6	0,20	0,11	0,03	0,01	1,14	--
891	0,084	1,00	3,48	0,24	0,17	92,92	279,5	0,70	0,23	0,09	0,03	2,03	0,11

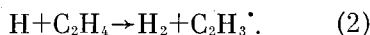
изученных условиях. Степень превращения этилена в опытах составляла 1–7%.

Концентрацию атомов Н рассчитывали по появлению радиоактивности в этилене, используя формулу, справедливую для реактора полного перемешивания

$$[H] = A_{C_2H_4} / A_{C_3H_6} k_1 t, \quad (II)$$

где k_1 — константа скорости элементарной реакции (1); t — время контакта; $A_{C_2H_4}$ — концентрация радиоактивного этилена в продуктах реакции; $A_{C_3H_6}$ — количество радиоактивного пропилена, превратившегося в этилен $A_{C_3H_6} = A_{C_3H_6}^0 / (\alpha - A_{C_2H_4})$ *. На рис. 1 приведены температурная зависимость концентрации атомов Н, образующихся при крекинге этилена в изученных условиях.

Как показано в работе (3), образование H_2 при крекинге этилена в изученных условиях протекает радикальным путем по реакции



Следовательно, зная концентрацию атомов водорода, по скорости образования H_2 можно определить константу скорости реакции (2), которая в

Рис. 1. Температурная зависимость, выраженная в аррениусовских координатах, концентрации атомов водорода, образующихся при крекинге этилена при $t=0,070$ сек. (I) и этана при $t=0,035$ сек. (II)

изученном интервале температур ($800-900^\circ$) оказалась равной $(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$ см³/моль·сек.

В работе (1) при использовании этого же метода индикаторных добавок радиоактивного пропилена была определена концентрация атомов Н при крекинге этана и вычислена константа скорости реакции взаимодействия атомов водорода с этаном



которая для интервала температур $750-850^\circ$ имеет значение $(2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{12}$ см³/моль·сек. Температурная зависимость концентрации атомов водорода, образующихся при крекинге этана, приведена на рис. 1. Из сравнения приведенных величин следует, что в изученных условиях концентрация атомов Н, образующихся при крекинге этана, значительно выше, чем при крекинге этилена. Константа скорости взаимодействия атомов Н с этаном (k_3) примерно в 15 раз превышает константу скорости их взаимодействия с этиленом (k_2). Здесь следует отметить, что при определении k_3 (работа (1)) разброс данных не позволил определить энергию активации реакции (3). В настоящей работе при расчете k_2 была сделана попытка оценить энергию активации этой реакции, которая в исследованном интервале температур оказалась равной 9 ± 4 ккал/моль.

При крекинге смесей этана с $^{14}C_4H_6$ (с содержанием дивинила от ~1 до ~70 об.%) в интервале температур $800-900^\circ$ и давлении ~100 мм рт. ст. было найдено, что скорость распада дивинила в присутствии этана увеличивается с увеличением концентрации этана в исходной смеси (4). Как показано в работе (1), при крекинге этана основным радикалом, ведущим цепь, является атом водорода. Следовательно, можно предположить, что

* Здесь α — увеличение числа молей за счет крекинга; $A_{C_3H_6}^0$ — концентрация радиоактивного пропилена в исходной смеси.

в случае крекинга этана с малыми добавками $^{14}\text{C}_2\text{H}_6$ (~1 об.%) распад радиоактивного дивинила происходит в основном с участием атомов Н, образующихся при распаде этана



Таким образом, зная концентрацию атомов Н, образующихся при крекинге смесей этана с добавкой $^{14}\text{C}_2\text{H}_6$, по скорости исчезновения радиоактивного дивинила можно определить константу скорости реакции взаимодействия C_2H_6 с атомами водорода в изученных условиях. Поскольку введение индикаторных добавок $^{14}\text{C}_2\text{H}_6$ (~1 об.%) существенно не изменяет концентрации радикалов в системе, при расчете k_4 можно использовать значения концентрации атомов Н, образующихся при крекинге чистого этана. Скорость исчезновения радиоактивного дивинила при крекинге смесей этана с добавкой ~1 об. % $^{14}\text{C}_2\text{H}_6$ в интервале температур 800–900° и давлении ~100 мм рт. ст. рассчитана по данным работы (4). При использовании этих величин была вычислена суммарная константа скорости реакции взаимодействия атомов водорода с дивинилом (k_4) по формуле, справедливой для реактора полного перемешивания

$$k_4 = \left(\frac{A_{\text{C}_2\text{H}_6}^0}{\alpha A_{\text{C}_2\text{H}_6}} - 1 \right) / [\text{H}]t, \quad (III)$$

где $A_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$ и $A_{\text{C}_2\text{H}_6}$ — концентрация радиоактивного дивинила соответственно в исходной смеси и продуктах реакции. В интервале температур 800–850° для k_4 было получено значение $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$ см³/моль·сек.

Взаимодействие дивинила с атомами Н может протекать либо с образованием H_2 и радикала $\text{C}_4\text{H}_5\cdot$ по реакции



или с образованием радикала $\text{C}_4\text{H}_7\cdot$ по реакции



При этом радикал $\text{C}_4\text{H}_5\cdot$ приводит к образованию винилацетилена, в то время как радикал $\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{N}}\text{C}=\text{HC}=\text{CH}_2$, распадаясь, дает этилен и радикал $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$, который по данным работы (5) при температурах крекинга приводит в основном к образованию этилена*. По данным распределения радиоактивности в продуктах крекинга этана с добавками меченого дивинила в работе (4) было сделано предположение, что при температурах 800–850° взаимодействие дивинила с атомами Н протекает в основном по реакции (6).

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

Поступило
17 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. А. Калинин, Л. В. Шевелькова, К. П. Лавровский, Кинетика и катализ, т. 15, № 1, 7 (1974). ² А. М. Бродский, Р. А. Калинин и др., Кинетика и катализ, т. 5, 49 (1964). ³ Ю. П. Ямпольский, Ю. В. Максимов, К. П. Лавровский, ДАН, т. 205, № 5, 1149 (1972). ⁴ Л. В. Шевелькова, Л. М. Веденеева и др., Кинетика и катализ, т. 14, № 4, 834 (1973). ⁵ S. W. Benson, G. R. Haugen, J. Phys. Chem., v. 71, № 6, 1735 (1967).

* Образующийся по реакции (6) резонансно-стабилизированный радикал $\text{H}_2\text{C}^+-\text{H}_2\text{C}=\text{HC}=\text{H}_2\text{O}$ распадается с образованием исходных продуктов.