

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. СТЕПУХОВИЧ

**КИНЕТИКА ЦЕПНОГО РАСПАДА ПАРАФИНОВЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 12 II 1953)

Термический распад индивидуальных парафинов является сложной цепной реакцией, наблюдаемая кинетика которого может быть удовлетворительно истолкована при помощи основных положений цепной теории (1). В наших работах (2, 3) по термическому распаду газообразных парафинов было показано, что тормозящее действие малых добавок некоторых молекул, содержащих двойную связь, количественно описывается при помощи одной из следующих зависимостей:

$$W = \frac{a}{b + kC_{доб}}; \quad (1)$$

$$W = W_0 + \frac{a}{b + kC_{доб}}; \quad (2)$$

$$W = W_0 + \frac{a}{b + k_1C_{пр} + k_2C_{доб}}, \quad (3)$$

которые могут быть выведены из общих соображений цепной теории. В уравнениях (1), (2) и (3) W — скорость распадающегося углеводорода; $C_{доб}$, $C_{пр}$ — объемные концентрации вводимой в зону реакции добавки и продукта реакции, оказывающего тормозящее влияние на распад; W_0 — остаточная скорость; a , b и k — некоторые постоянные.

Уравнение (1) применимо в тех случаях распада, когда цепи достигают большой длины. Но, как правило, при изучении распада парафинов, заторможенного продуктами самого распада или вводимыми в зону реакции тормозящими добавками, мы встречаемся с явлением «насыщения» в тормозящем действии продуктов распада или тормозящих добавок, вследствие которого в уравнениях (2) и (3) появляется остаточная скорость W_0 , обычно относящаяся к реакции зарождения цепи.

Анаморфоза уравнений (1), (2) и (3) в виде прямых (3) дает весьма простой способ интерпретации опытных данных по торможению и доказательства цепного характера реакции по результатам опытов с тормозящими добавками. Вместе с тем метод «прямой», на основании опытов по торможению, позволяет не только оценить длину цепи, но также подойти к оценке реакционной способности молекул, выступающих в роли ингибиторов, и открывает путь к определению энергии активации и стерических факторов некоторых модельных реакций типа радикал + молекула.

В настоящем сообщении коснусь лишь того, что уравнения (1) или (2) могут быть также выведены из конкретной схемы цепного

распада углеводородов, происходящего с участием радикалов при некоторых вполне реальных допущениях.

Предположим следующую достаточно общую схему для распада углеводорода:

1. $M \rightarrow \bar{R}_1 + \bar{R}_2 \quad K_0.$
2. $\bar{R}_1 + M \rightarrow R_1H + \bar{R}_3 \quad K_1.$
3. $\bar{R}_2 + M \rightarrow R_2H + \bar{R}_3 \quad K_2.$
4. $\bar{R}_3 \rightarrow \bar{M}_1 + \bar{R}_1 \quad K_3.$
5. $R_1 + \bar{R}_1 \rightarrow R_1 - R_1 \quad K_4.$
6. $R_1 + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат} \quad K_6.$
7. $R_1 + M_{\text{доб}} \rightarrow \bar{R}_{\text{неакт}} \quad K_{\text{тор.}}$

В этой схеме M — молекула углеводорода; \bar{R} — радикалы, появляющиеся при распаде; K — константы скорости соответствующих реакций.

Кроме того, предположим, что радикалы \bar{R}_2 легко исчезают по реакции 3, радикалы же \bar{R}_3 быстро распадаются. Долго живущими радикалами являются, таким образом, только радикалы \bar{R}_1 ($K_1 < K_2$).

При обычных или высоких давлениях естественным обрывом цепи является реакция двойной рекомбинации \bar{R}_1 , с которой, однако может соревноваться реакция 7 связывания радикала, ведущего цепь (\bar{R}_1), тормозящей добавкой в менее активный радикал. При низких же давлениях (условия наших опытов) реакция 5 вытесняется процессом 7 обрыва цепей на стенке.

Для скорости исчезновения углеводорода M имеем уравнение:

$$W = W_0 + K_1(\bar{R}_1)(M) + K_2(\bar{R}_2)(M). \quad (4)$$

Но если цепи длинные, то величиной W_0 ($= K_0(M)$) можно пренебречь.

Кроме того, так как радикалы \bar{R}_1 и \bar{R}_2 возникают с одинаковой неизбежностью и \bar{R}_2 исчезает только по реакции 3, то при $K_1 < K_2$ и $(R_1) > (R_2)$ можно положить при достаточно длинных цепях, что величины $K_1(\bar{R}_1)(M)$ и $K_2(\bar{R}_2)(M)$ приблизительно одинаковы. Для W получаем приближенное уравнение*

$$W = K_1(\bar{R}_1)(M). \quad (5)$$

При малых давлениях радикал \bar{R}_1 будет исчезать по реакциям 6 и 7 так, что концентрация радикала (\bar{R}_1) найдется из условия:

$$2K_0(M) = K_c(\bar{R}_1) + K_{\text{тор}}(\bar{R}_1)(X_0), \quad (6)$$

в котором (X_0) — концентрация ингибитора.

Определяя из (6) концентрацию (\bar{R}_1) и подставляя в (5), получаем для скорости выражение:

$$W = \frac{2K_0K_1(M)^2}{K_c + K_{\text{тор}}(X_0)}, \quad (7)$$

которое совпадает с уравнением (1).

Если при распаде углеводорода будет возникать в некоторой пропорции тормозящий продукт, идентичный с вводимой добавкой,

* Если же радикал \bar{R}_2 сам быстрее распадается, чем вступает в реакцию 3, то член $K_2(\bar{R}_2)(M)$ из уравнения (4) вообще выпадает.

то уравнение (7) примет вид:

$$W = \frac{2K_0K_1(M)^2}{K_c + K_{\text{тор}}(xx + x_0)}, \quad (8)$$

в котором x — концентрация распавшегося углеводорода.

Однако если цепи не слишком велики, то нельзя пренебречь величиной W_0 , и мы получим в более общем случае уравнение для скорости:

$$W = W_0 + \frac{2K_0K_1(M)^2}{K_c + K_{\text{тор}}(X_0)}, \quad (9)$$

которое идентично с уравнением (2).

Несколько сложнее будет обстоять дело при высоких давлениях, так как основным способом обрыва цепей в отсутствие добавок окажется двойная рекомбинация радикалов в объеме. В этом случае концентрация радикала с наиболее длительным временем пребывания в зоне реакции определится из условия, в которое будет входить квадратичный член относительно (\bar{R}_1) :

$$2K_0(M) = K_4(\bar{R}_1)^2 + K_{\text{тор}}(\bar{R}_1)(X_0). \quad (10)$$

Из (10) определяется концентрация (\bar{R}_1) :

$$(\bar{R}_1) = \frac{K_{\text{тор}}(X_0) \left\{ \sqrt{1 + \frac{8K_0K_4(M)}{[K_{\text{тор}}(X_0)]^2}} - 1 \right\}}{2K_4}. \quad (11)$$

Полагая величину $\frac{8K_0K_4(M)}{K_{\text{тор}}^2(X_0)^2} \ll 1$, так как $\frac{K_0}{K_{\text{тор}}} \ll 1$, $K_4(M)$ и $K_{\text{тор}}(X_0)$ приблизительно одного порядка, и, воспользовавшись разложением подкоренного выражения в биномиальный ряд, получим для (\bar{R}_1) значение:

$$(\bar{R}_1) = \frac{2K_0(M)}{K_{\text{тор}}(X_0)},$$

если ограничимся только двумя членами разложения. Следовательно при переходе к высоким давлениям зависимость W от тормозящей добавки дается уравнением:

$$W = W_0 + \frac{2K_1K_0(M)^2}{K_{\text{тор}}(X_0)}. \quad (12)$$

График этой зависимости в координатах $\frac{1}{W - W_0}$ и (X_0) даст прямую, проходящую через начало координат, угловой коэффициент которой падает с увеличением давления углеводорода*.

При длинных цепях будет иметь место обратная пропорциональность между W и (X_0) . Учет более высоких (третьего и т. д.) членов разложения не вносит существенных изменений вследствие малости поправок.

Интересным теперь является то, что в уравнении (3)

$$\frac{1}{W - W_0} = A + BC_{\text{доб}}, \quad (13)$$

* Учет обрыва цепей на стенках может лишь незначительно повлиять на этот вывод и по форме приведет к уравнению, подобному (9).

при помощи которого обрабатываются данные, полученные из опытов по торможению добавками, для коэффициентов A и B получаются теоретические выражения, а именно:

$$A = \frac{K_c}{2K_0K_1(M)^2}, \quad B = \frac{K_{\text{тор}}}{2K_0K_1(M)^2}, \quad (14)$$

которые, как показывает (14), зависят не только от констант скоростей некоторых реакций, но также и от начальной концентрации углеводорода. Отношение же коэффициентов B/A дает сразу величину отношения $K_{\text{тор}}/K_c$, и если K_c известно, то становится известным и $K_{\text{тор}}$. Вообще, коль скоро известны K_1 , K_c и $K_{\text{тор}}$, то можно оценить величины A и B , сопоставить их с находимыми из опыта и тем самым проверить предложенную здесь схему.

С другой стороны, полученные для A и B выражения показывают необыкновенную чувствительность их к изменениям давления исходного углеводорода. Таким образом, сравнение опытных данных по тормозящему влиянию добавок имеет смысл лишь при строго фиксированном начальном давлении углеводорода и сами опыты должны проводиться при постоянном давлении распадающегося углеводорода.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
22 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934; Усп. хим., 20, 6, 673 (1950).
² А. Д. Степухович, ЖОХ, 15, 4—5, 341 (1945). ³ А. Д. Степухович, ЖОХ, 24, 513 (1950).