

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ПОЛТОРАК и В. В. ВОЕВОДСКИЙ

ОБ ЕДИНОМ ЦЕПНОМ МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 5 V 1953)

В последнее время во многих работах иностранных авторов, посвященных изучению процессов термического распада углеводородов и их производных, высказывалась мысль о возможности протекания этих процессов по двум механизмам — цепному и молекулярному (т. е. путем непосредственного перераспределения связей в исходной молекуле). Основным доводом в пользу такого предположения являются результаты многочисленных опытов по торможению процессов термического распада различными ингибиторами (окись азота, пропилен и высшие олефины, и т. д.), из которых следует, что путем прибавления ингибиторов можно подавить лишь некоторую вполне определенную часть реакции. Дальнейшее увеличение концентрации ингибиторов не уменьшает скорости процесса, а в некоторых случаях, наоборот, заметно ускоряет его. На этом основании Гиншельвуд и другие авторы ⁽¹⁾ полагают, что, наряду с радикально-цепным путем реакции, легко тормозящимся примесями указанных выше типов, возможен и другой чисто молекулярный механизм, обеспечивающий превращение заметной доли исходного вещества.

Эта точка зрения вызвала ряд возражений общего характера, основным из которых является весьма малая вероятность того, чтобы в различных реагирующих системах (парафины, альдегиды, эфиры и т. д.) в широком интервале температур и давлений для каждого из них реакция могла протекать с соизмеримой скоростью по двум совершенно различным механизмам, приводя при этом практически к одним и тем же соотношениям конечных продуктов. Был высказан ряд предположений, позволяющих объяснить некоторые особенности кинетики заторможенных процессов. В частности, В. И. Гольданским ⁽²⁾ было показано, что к аналогичным результатам может привести предположение о двояком действии молекулы NO. Если предположить, что NO катализирует и зарождение и обрыв цепей, то эффективная скорость реакции может быть уменьшена в несколько раз без изменения цепного характера процесса. Возможны также и другие объяснения, основанные на цепных представлениях. Таким образом возникла необходимость однозначного экспериментального доказательства наличия или отсутствия свободных радикалов в заторможенной реакции.

Мы решили применить для этой цели разработанный в нашей лаборатории метод идентификации свободных радикалов при помощи молекулярного дейтерия ⁽³⁾. Этот метод основан на том, что алкильные радикалы в присутствии молекулярного дейтерия обмениваются с очень большой скоростью часть своих водородных атомов на атомы дейтерия. По содержанию дейтерия в продуктах реакции можно судить о том, обра-

зовывались ли они из радикалов или путем прямого перераспределения связей.

Изучался крекинг пропана в статических условиях ($P_{C_3H_8} = 50$ мм рт. ст., $T = 570-600^\circ$). При проведении реакции в присутствии NO было найдено в соответствии с известными ранее данными, что скорость реакции практически постоянна до значительной глубины превращения, тогда как реакция в чистом пропане заметно тормозится по

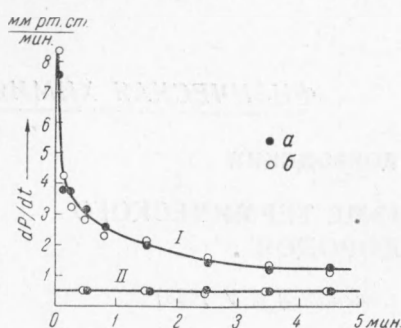


Рис. 1. $T = 570^\circ$. a — 50 мм рт. ст. C_3H_8 ; b — 40 мм рт. ст. H_2 + 50 мм рт. ст. C_3H_8 . I — скорость реакции крекинга C_3H_8 ; II — скорость реакции крекинга C_3H_8 в присутствии 20% NO

мере протекания процесса (см. рис. 1). Специальными опытами было показано, что прибавление 40 мм H_2 к 50 мм C_3H_8 и к смеси 50 мм C_3H_8 + 12,5 мм NO не изменяет кинетики процесса. После этого были проведены опыты со смесями 50 мм C_3H_8 + 40 мм D_2 , 50 мм C_3H_8 + 40 мм D_2 + 12,5 мм NO, 50 мм C_3H_8 + 25 мм D_2 и 50 мм C_3H_8 + 25 мм D_2 + 12,5 мм NO.

Все опыты проводились до одинаковой глубины реакции, соответствовавшей 10% превращения. Продукты реакции были разделены путем разгонки в вакууме при температуре жидкого азота и была выделена фракция $C_2H_4 + C_2H_6$ (содержание этана в ней не более 5%). Эта фракция была затем сожжена в вакууме над окисью меди

при 600° и полученная вода сожжения проанализирована на содержание дейтерия. Результаты анализов приведены в табл. 1. Эти данные показы-

Таблица 1

Содержание D_2O в % в воде, полученной при сожжении фракции $C_2H_4 + C_2H_6$

Т-ра $^\circ$	Состав реакц. смеси в мм рт. ст.	D_2O в %	Средн. процент D
570	$50C_3H_8 + 40D_2$	3,5; 7,2; 5,2; 3,5	$4,85 \pm 1,3$
	$50C_3H_8 + 40D_2 + 12,5NO$	7,9; 3,3; 3,3; 9,4; 3,0; 4,0	$5,15 \pm 2,3$
	$50C_3H_8 + 25D_2$	2,8	2,8
	$50C_3H_8 + 25D_2 + 12,5NO$	2,6	2,6
600	$50C_3H_8 + 40D_2$	5,6; 5,0	$5,3 \pm 0,3$
	$50C_3H_8 + 40D_2 + 12,5NO$	4,7; 3,6; 6,2; 9,7	$6,05 \pm 1,9$
	$50C_3H_8 + 25D_2$	3,1	3,1
	$50C_3H_8 + 25D_2 + 12,5NO$	3,0	3,0

вают, что как в незаторможенной реакции, так и в реакции, подавленной окисью азота, имеет место весьма значительная и притом одинаковая в обоих случаях дейтеризация обследованных конечных продуктов. Тот факт, что обмен во фракции $C_2H_4 + C_2H_6$ не зависит от времени реакции (в опытах с NO и без NO времена достижения 10% превращения относятся как 7 : 1) и значительно меньше среднего равновесного процента D

во всей системе, исключает возможность объяснения наших данных при помощи представления о молекулярном обмене насыщенных молекул с D_2 .

Полученные нами результаты являются, таким образом, доказательством того, что как в чистом газе, так и в присутствии больших количеств NO термический распад пропана протекает при участии свободных радикалов, и опровергают гипотезу о сосуществовании двух равноправных направлений протекания процессов термического распада.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. J. Stubbs, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A **200**, 458 (1950); A **201**, 18 (1950); K. U. Ingold, F. J. Stubbs, C. N. Hinshelwood, *ibid.*, A **203**, 486 (1950); A **208**, 285 (1951); A **214**, № 20 (1952). ² В. И. Гольданский, Усп. хим., **15**, 63 (1946). ³ В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская, Р. Е. Мар-далейшвили, ДАН, **81**, 215 (1951).