

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. СТЕПУХОВИЧ

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА ПАРАФИНОВЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ**

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

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментальной проверки теоретических соображений о тормозящем влиянии некоторых органических молекул на распад парафинов<sup>(1-3)</sup> применительно к отдельным случаям распада газообразных парафинов, кинетика которых была нами изучена в присутствии добавок изобутилена и пропилена.

Одним из наиболее интересных результатов применения общей теории к конкретным случаям распада парафинов является оценка

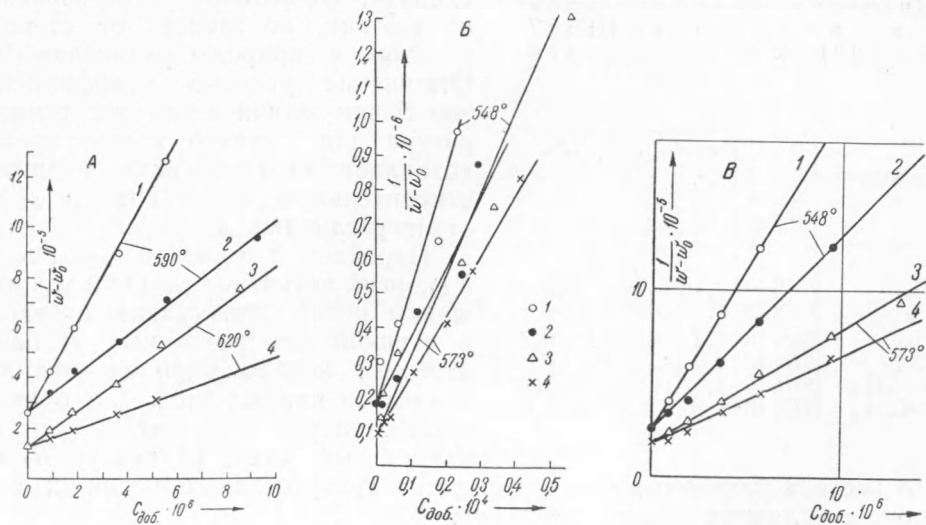


Рис. 1. Зависимость  $\frac{1}{\omega - \omega_0}$  от концентрации добавок изобутилена (1, 3) и пропилена (2, 4). А — для пропана, Б — для бутана, В — для изобутана

энергий активации реакций взаимодействия активных радикалов с молекулами тормозящих примесей и вывод отсюда заключений о механизме торможения. Наряду с этим изучение кинетики торможения распада парафинов приводит к обнаружению новых промежуточных химических форм путем изучения кинетической функции реагирующей системы и позволяет накопить сведения о реакциях взаимодействия между радикалами и различными олефинами, являющихся, как мне кажется, основными реакциями при глубоком крекинге, когда продуктов распада, в основном олефинов (не считая предельной части),

накапливается уже достаточно. Естественно, что полученные сведения более глубоко раскрывают особенности структуры молекул самих олефинов.

Опыты по изучению тормозящего влияния добавок изобутилена и пропилена на распад пропана, бутана и изобутана, проводились нами по методу «прямой» (2) при различных температурах, одинаковом начальном давлении углеводорода и различных концентрациях добавок  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

На рис. 1 изображены зависимости вычисленных на основании опытных данных величин  $\frac{1}{w-w_0}$  от концентрации добавок  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  для указанных углеводородов. Во всех случаях опытные точки хорошо ложатся на прямые и удовлетворяют уравнению (3):

$$\frac{1}{w-w_0} = A + BC_{\text{доб.}} \quad (1)$$

При прочих равных условиях добавки  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$  во всех изученных случаях тормозят распад углеводородов сильнее, чем добавки  $\text{C}_3\text{H}_8$ . С увеличением температуры тормозящий эффект добавок уменьшается и угол между прямыми уменьшается, но качественно эффективность воздействия добавок на распад данного углеводорода остается та же. Замечательно, что отрезки на оси ординат в случае различных добавок для одного и того же углеводорода имеют одинаковое значение. Это

как раз требуется теоретическим выражением для  $A$ , из которого следует, что величина  $A$  не зависит от добавки, но зависит от стенок реактора и природы радикалов (1). Отношение угловых коэффициентов  $B$  при одной и той же температуре для данного углеводорода позволяет количественно оценить относительную эффективность действия различных добавок.

Перейдем к расчетам  $K_{\text{торм}}$ ,  $K_{\text{ст}}$  и энергий активации реакций торможения цепей молекулами добавок и стенкой для различных углеводородов, которые проводились на основании данных табл. 1, теоретических оценок констант  $K_0$  и  $K_1$  и конкретных схем радикально-цеп-

ного распада различных углеводородов в присутствии тормозящих добавок, в условиях низких давлений.

Из рассмотрения радикально-цепных схем распада в условиях низких давлений и в присутствии задерживающих развитие цепей добавок получаются следующие уравнения для скорости распада пропана, бутана и изобутана;

$$w_{\text{C}_3\text{H}_8} = K_0 (\text{C}_3\text{H}_8) + \frac{2(K_1 + K_1') K_0 (\text{C}_3\text{H}_8)^2}{K_{\text{ст}} + K_{\text{торм}} (X_0)}; \quad (2)$$

$$w_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = (K_0 + 3K_0') (\text{C}_4\text{H}_{10}) + \frac{2(K_0 + K_0') K_1 (\text{C}_4\text{H}_{10})^2}{K_{\text{ст}} + K_{\text{торм}} (X_0)}; \quad (3)$$

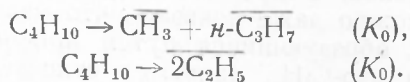
$$w_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10}} = K_0 (\text{изо-C}_4\text{H}_{10}) + \frac{2K_0 (K_1 + K_1') (\text{изо-C}_4\text{H}_{10})^2}{K_{\text{ст}} + K_{\text{торм}} (X_0)}. \quad (4)$$

Таблица 1

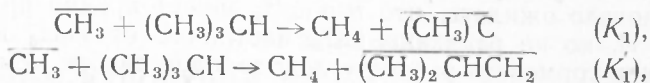
Значения коэффициентов  $A$  и  $B$  из уравнения (1) для различных углеводородов и добавок

Углеводород	Т, °C	V, мм	Добавка $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$		Добавка $\text{C}_3\text{H}_8$	
			$A \cdot 10^{-4}$	$B \cdot 10^{-11}$	$A \cdot 10^{-4}$	$B \cdot 10^{-11}$
$\text{C}_3\text{H}_8$	590	10	2,76	0,74	2,76	1,69
$\text{C}_3\text{H}_8$	620	10	1,32	0,32	1,32	0,73
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	548	10	1,7	0,20	1,7	0,34
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	573	10	1,0	0,17	1,0	0,23
Изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	548	10	2,52	0,99	2,52	1,65
Изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	573	10	1,86	0,42	1,86	0,69

В уравнениях (2), (3) и (4)  $K_0$  и  $K'_0$  относятся к реакциям зарождения цепей. В случае бутана  $K_0$  может принимать два значения, так что первичный распад  $C_4H_{10}$  может происходить по двум направлениям:



Точно так же при распаде изобутана появляются две возможности для реакций развития цепей ( $K_1$ ), а именно:



приводящие к различным радикалам. Остальные символы имеют указанный ранее смысл (1).

Для вычисления значений  $K_0$ ,  $K'_0$ ,  $K_1$  и  $K'_1$  использовались значения энергий активации для реакций развития цепей, приводимые в работе (4), а также известные литературные данные (5).

Результаты расчета величин  $K_{\text{торм}}$ ,  $K_{\text{ст}}$  и энергий активации реакций обрыва цепей на молекулах тормозящих добавок и на стенке для  $C_3H_8$  и изо- $C_4H_{10}$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

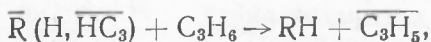
Значения  $K_{\text{торм}}$ ,  $K_{\text{ст}}$  и энергий активации при различных температурах для различных добавок

Углеводород	Т-ра в °	Реакция	$K_{\text{торм}}$	$K_{\text{ст}}$	Энергия активации в ккал
$C_3H_8$	590	$\overline{R}_{\text{акт}} + \text{изо-}C_4H_{10} \rightarrow RH + \overline{R}_{\text{неакт}}$	$7,2 \cdot 10^8$	—	4,1
	620		$7,8 \cdot 10^8$	—	
$C_3H_8$	590	$\overline{R}_{\text{акт}} + C_3H_6 \rightarrow RH + \overline{R}'_{\text{неакт}}$	$3,15 \cdot 10^8$	—	6,4
	620		$3,56 \cdot 10^8$	—	
$C_3H_8$	590	$\overline{R}_{\text{акт}} + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат.}$	—	$1,2 \cdot 10^3$	12,3
	620		—	$1,5 \cdot 10^3$	
Изо- $C_4H_{10}$	548	$\overline{R}_{\text{акт}} + \text{изо-}C_4H_{10} \rightarrow RH + \overline{R}_{\text{неакт}}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	—	5,6
	573		$1,24 \cdot 10^{10}$	—	
Изо- $C_4H_{10}$	548	$\overline{R}_{\text{акт}} + C_3H_6 \rightarrow RH + \overline{R}'_{\text{неакт}}$	$6,7 \cdot 10^9$	—	8,5
	573		$7,8 \cdot 10^9$	—	
Изо- $C_4H_{10}$	548	$\overline{R}_{\text{акт}} + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат.}$	—	$1,75 \cdot 10^4$	14,7
	573		—	$2,3 \cdot 10^4$	

Результаты вычислений, несмотря на их приближенный характер, позволяют сделать вывод о том, что при торможении распада различных углеводородов при помощи одной и той же добавки мы имеем дело с одной и той же реакцией, энергию активации которой находим из опытов, проведенных при различных температурах. В пользу этого представления свидетельствует близость полученных величин энергий активации для одной и той же добавки, которые, повидимому, следует считать одинаковыми и находящимися лишь в пределах точности измерений. Проведенные расчеты сводят различия в действии добавок к различию в энергиях активации соответствующих реакций и оставляют открытым вопрос о стерических факторах.

Следуя А. В. Фросту (6), мы полагали, что механизм торможения состоит в присоединении активного радикала (Н или  $\overline{\text{СН}_3}$ ) к молекуле тормозящей добавки по месту двойной связи с образованием больших, но неактивных радикалов. Опираясь на приближенные термодинамические расчеты (3), можно даже показать, что изопропил и третичный изобутил — радикалы, образующиеся путем присоединения атомов Н к молекулам  $\text{C}_3\text{H}_6$  и изо- $\text{C}_4\text{H}_8$ , являются относительно устойчивыми. Однако так, повидимому, может обстоять дело лишь в случае атомов Н. Исходя из эмпирического правила (7), согласно которому С—С-связь в  $\beta$ -положении от углерода, несущего свободную валентность, менее прочна, следовало ожидать, что изо- $\text{C}_4\text{H}_8$  может прочно присоединить лишь атомы Н, но не радикалы  $\text{СН}_3$ , в отличие от  $\text{C}_3\text{H}_6$  и, следовательно, должен тормозить распад углеводородов слабее, чем пропилен.

Наши опыты по сравнительному изучению тормозящего действия изо- $\text{C}_4\text{H}_8$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$  показывают обратную картину. Поскольку при распаде углеводородов в зоне реакции в качестве основных активных центров выступают не только атомы Н, но и радикалы  $\text{СН}_3$  (в особенности при бутане), то возникают большие трудности в истолковании наблюдаемых фактов на основе указанного представления. С другой стороны, мало вероятно, что в случае радикалов  $\text{СН}_3$  механизм торможения изобутиленом и пропиленом различный. Скорее всего он одинаков и, повидимому, для радикалов  $\text{СН}_3$  состоит в отрыве атома Н от  $\text{СН}_3$ -групп в изобутилене или пропилене в местах, где С—Н-связь ослаблена влиянием двойной связи. Расчет стерических факторов, проведенный нами по методу переходного состояния (8) для реакций присоединения  $\overline{\text{СН}_3}$  к изобутилену также указывает на аномально высокую неустойчивость образующегося изоамил-радикала, т. е. на неспособность изо- $\text{C}_4\text{H}_8$  связывать  $\overline{\text{СН}_3}$  путем присоединения. Пропилен, собственно, также может связывать  $\overline{\text{СН}_3}$  путем присоединения только в случае одновременной миграции водорода при углероде вторичного замещения к группе  $\text{СН}_2$ . Если принять, что механизм торможения сводится к реакциям отрыва атома Н от молекулы олефина по реакциям:



то трудности в истолковании опытных данных устраняются. В свете этого становится более понятным давно известный факт, что  $\text{C}_2\text{H}_4$  не тормозит распада, и оказывается возможным сделать иные прогнозы относительно действия молекул других добавок различного строения (дивинил, аллен и т. д.). Вопрос о легкости присоединения к олефинам радикалов (кроме Н) по месту двойной связи может получить другое освещение.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
9 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Степухович, ДАН, 83, № 5 (1953). <sup>2</sup> А. Д. Степухович, ЖОХ, 15, 4—5, 342 (1945). <sup>3</sup> А. Д. Степухович, ЖФХ, 24, 5, 513 (1950); А. Д. Степухович и С. С. Швер, ДАН, 89, № 6 (1953). <sup>4</sup> В. В. Воеводский, ДАН, 79, № 6, 993 (1951). <sup>5</sup> А. Ф. Тротман-Дикенсон, Е. W. R. Steacie, J. Am. Chem. Soc., 72, 2310 (1950); J. Chem. Phys., 19, 329 (1951). <sup>6</sup> А. В. Фрост, Усп. хим., 7, 956 (1939). <sup>7</sup> Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, 1937. <sup>8</sup> А. Д. Степухович, Л. М. Тимонин, ЖФХ, 26, 2, 145 (1952).