

А. Д. СТЕПУХОВИЧ

## КИНЕТИКА ЦЕПНОГО РАСПАДА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 21 VII 1953)

Настоящее сообщение посвящено попытке построения более полной по сравнению с существующими (<sup>1, 2</sup>) теории кинетики цепного распада парафиновых углеводородов на основе учета полученных в отечественных работах новых опытных фактов (<sup>3, 4</sup>), а также разбору в общем виде особенностей кинетики распада парафинов при некоторых упрощающих предположениях.

Предположим, что молекула исходного углеводорода  $M$ , получив необходимую энергию активации, достаточную для разрыва  $C-C$ -связи (или даже  $C-H$ -связи), претерпевает в качестве первичного изменения распад на два различных (или одинаковых) радикала  $\bar{R}_1$  и  $\bar{R}_2$ . Эти радикалы, обладая различной устойчивостью, могут, как известно, либо распадаться далее на молекулу олефина и более простой радикал ( $H$  или  $C_2H_5$ ) либо, если они достаточно просты, взаимодействовать с молекулой углеводорода, отрывая от последней атом  $H$  с образованием молекулы более простого парафина и радикала  $\bar{R}_3$ , содержащего то же число углеродных атомов, что и молекула  $M$ . При распаде углеводорода на некоторую глубину возможно также взаимодействие более простых и активных радикалов (пусть это будут радикалы  $\bar{R}_1$ ) с некоторыми молекулами продуктов распада  $M_1$  ( $M_1 = C_3H_6$  или изо- $C_4H_8$ ), затормаживающим образом действующих на скорость распада углеводорода (<sup>5, 6</sup>).

В первом приближении можно предположить, что  $M_1$  накапливается пропорционально проценту превращения или доле  $x$  превратившегося  $M$ . Кроме того, при распаде  $M$  на заметную глубину радикалы, сталкиваясь между собой, могут рекомбинироваться либо сами по себе либо с участием любой третьей частицы, в роли которой может выступать молекула  $M$  или  $M_1$  или какая-либо другая молекула продуктов реакции. При низких давлениях очевидно также, что активные радикалы  $\bar{R}_1$  вследствие диффузии к стенкам могут адсорбироваться последними и в последующем рекомбинироваться с радикалом, налетающим из объема. При достаточно высоких давлениях значение будет приобретать также рекомбинация радикалов в объеме путем тройных столкновений. При не слишком низких давлениях более сложный радикал  $\bar{R}_2$  может не только распадаться по уравнению  $\bar{R}_2 \rightarrow M_1 + \bar{R}_1$ , но также участвовать в процессе  $\bar{R}_2 + M \rightarrow R_2H + \bar{R}_3$ . В таком случае придется учитывать при составлении кинетических уравнений и этот процесс. Что касается радикала  $\bar{R}_3$ , то если  $M$  является молекулой  $C_3H_8$ , то  $\bar{R}_3$  уже достаточно сложен, и для фиксации его необходимы высокие давления. Отметим, что  $\bar{R}_3$  является радикалом бесполезным или недействительным с точки зрения развития цепи, так как реакция  $\bar{R}_3 + M \rightarrow M + \bar{R}_3$  ничего не изменяет в составе реагирующей смеси.

На основании сказанного можно представить процесс распада молекулы углеводорода  $M$  через радикалы в виде цепной схемы (см. табл. 1).

|   | Реакция   | Энергия<br>вазии | Константа<br>скорости | Скорость реакции   |
|---|---|------------------|-----------------------|--|
| 0 | $M \rightarrow \bar{R}_1 + \bar{R}_2$   | $E_0$            | $K_0$                 | $W_0 = K_0(M) = K_0 p_0(1-x)$  |
| 1 | а) $\bar{R}_1 + M \rightarrow R_1H + \bar{R}_3$   | $E_1$            | $K_1$                 | $W_{1a} = K_1(\bar{R}_1)(M) = K_1 p_0^2(1-x)z_1$                         |
|   | б) $\bar{R} + M \rightarrow R_2H + \bar{R}_3$   | $E_1'$           | $K_1'$                | $W_{1б} = K_1'(\bar{R}_2)(M) = K_1' p_0^2(1-x)z_2$                       |
| 2 | а) $\bar{R}_2 \rightarrow \bar{R}_1 + M_1$  | $E_2$            | $K_2$                 | $W_{2a} = K_2(\bar{R}_2) = K_2 p_0 z_2$                                  |
|   | б) $\bar{R}_3 \rightarrow \bar{R}_1 + M_2$  | $E_2'$           | $K_2'$                | $W_{2б} = K_2'(\bar{R}_3) K_2' p_0 z_3$                                  |
| 3 | Реакции исчезновения де-активных радикалов $\bar{R}_1$  |                  |                       |  |
|   | а) $\bar{R}_1 + \bar{R}_1 \rightarrow R_1R_1$   | $E_3$            | $K_3$                 | $W_{3a} = 2K_3(\bar{R}_1)^2 = 2K_3 p_0^2 z_1^2$                          |
|   | б) $\bar{R}_1 + \bar{R}_2 \rightarrow R_1R_2$ или $R_1H + M_2$  | $E_3'$           | $K_3'$                | $W_{3б} = K_3'(\bar{R}_1)(\bar{R}_2) = K_3' p_0^2 z_1 z_2$               |
|   | в) $\bar{R}_1 + \bar{R}_3 \rightarrow R_1H + M_3$ или $\bar{R}_1 + \bar{R}_3$                                     | $E_3''$          | $K_3''$               | $W_{3в} = K_3''(\bar{R}_1)(\bar{R}_3) = K_3'' p_0^2 z_1 z_3$             |
| 4 | Рекомбинация радикалов $\bar{R}$ при двойных столкновениях $\bar{R} + \bar{R} \rightarrow R-R$                    | $E_4$            | $K_4$                 | $W_4 = K_4(\bar{R})^2 = K_4 p_0^2 z^2 *$                                 |
| 5 | Рекомбинация радикалов при тройном соударении с любой молекулой ( $M, M_1, M_2$ )                                 |                  |                       |  |
|   | $\bar{R} + \bar{R} + M \rightarrow \bar{R} - \bar{R} + M$   | $E_5$            | $K_5$                 | $W_5 = K_5(\bar{R})^2(M) = K_5 p_0^2(1+x)z^2$                            |
| 6 | Реакция торможения распада с образованием неактивных радикалов $\bar{R}_1 + M_1 \rightarrow R_1H + \bar{R}$ неакт | $E_6$            | $K_6$                 | $W_6 = K_6(\bar{R}_1)(M_1)$ или $W_6 = K_6 p_0^2 z_1(\alpha x + x_0) **$ |
| 7 | Рекомбинация $\bar{R}_1$ на стенке $\bar{R}_1 + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат}$                        | $E_7$            | $K_7$                 | $W_7 = K_7(\bar{R}_1) = K_7 p_0 z_1$                                     |

\*  $(\bar{R})$  — разумеется суммарная концентрация радикалов  $\bar{R}_1, \bar{R}_2$  и  $\bar{R}_3$  и под  $z$  — молярная доля всех радикалов.

\*\*  $x_0$  разумеется доля введенного заранее тормозящего продукта  $M_1$ , а  $\alpha$  — некоторый коэффициент, указывающий на долю реакции, поставляющей тормозящий продукт.

Формулировка кинетических уравнений с учетом всех реакций схемы оказывается сложной в математическом отношении, так как приводит к системе нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, для решения которой не представляется возможным эффективно использовать известные методы численного интегрирования ввиду того, что некоторые из численных коэффициентов, входящих в уравнения, пока остаются неизвестными ( $K_2, K_2'$  и др.).

Но для выяснения существенных особенностей кинетики нет необходимости в учете всех процессов схемы. Задача значительно упрощается, если мы предположим, что основную роль в реакции распада играет один тип активных центров, а именно радикалы  $\bar{R}_1$ . Пренебрегая обратимостью элементарных реакций и положив, что  $K_2$  и  $K_2'$  весьма велики, т. е. что  $(\bar{R}_2)$  и  $(\bar{R}_3)$  можно пренебречь по сравнению с  $(R_1)$ , приняв их равными нулю, имеем на основании схемы следующие дифференциальные уравнения, связывающие парциальные давления углекислого газа, радикалов  $(\bar{R}_1)$  ( $(\bar{R}) = (\bar{R}_1)$  или  $p_0 z_1$ ) и время:

$$W = \frac{dp_0 x}{dt} = K_0 p_0(1-x) + 2K_1 p_0^2(1-x)z_1, \quad (1)$$

$$\frac{dp_0 z_1}{dt} = 2K_0 p_0 (1-x) - 2K_3 p_0^2 z_1^2 - 2K_5 p_0^3 z_1^2 (1+x) - K_6 p_0^2 (\alpha x + x_0) z_1 - K_7 p_0 z_1. \quad (2)$$

Путем деления (2) на (1) получаем нелинейное уравнение вида:

$$\frac{dz_1}{dx} = \frac{2K_0 p_0 (1-x) - 2K_3 p_0^2 z_1^2 - 2K_5 p_0^3 z_1^2 (1+x) - K_6 p_0^2 (\alpha x + x_0) z_1 - K_7 p_0 z_1}{K_0 p_0 (1-x) + 2K_1 p_0^2 (1-x) z_1} = 2 \frac{1 - C_3 \frac{z_1^2}{1-x} - C_5 \frac{1+x}{1-x} z_1^2 - C_6 \frac{\alpha x + x_0}{1-x} z_1 - C_7 \frac{z_1}{1-x}}{1 + C_1 z_1}, \quad (3)$$

в котором  $C_1 = \frac{2K_1 p_0}{K_0}$ ;  $C_3 = \frac{K_3 p_0}{K_0}$ ;  $C_5 = \frac{K_5 p_0^2}{K_0}$ ;  $C_6 = \frac{K_6 p_0}{K_0}$  и  $C_7 = \frac{K_7}{K_0}$ .

Особенностями уравнения (3) определяется своеобразие цепной кинетики распада углеводорода. С частными случаями уравнения (3) мы проводили расчеты для этана (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>) и проводим в настоящее время для  $C_3H_8$  и бутана. Интегрирование уравнения (3) с целью определения зависимости  $z_1$  от  $x$  и подстановки в (1) для вычисления скорости цепного распада углеводорода может быть проведено различными методами численного интегрирования (метод Адамса — Штермера, метод Рунге — Кутты и др.). Однако, к сожалению, не существует способа для оценки погрешности расчета. Остановлюсь более подробно на анализе наиболее интересных случаев уравнения (3).

1. Пусть  $C_6 \gg C_3$ ,  $C_5$  и  $C_7$ , т. е.  $K_6 \gg K_3$ ,  $K_5$  и  $K_7$  и преобладает обрыв цепей путем превращения активных радикалов в неактивные по реакции (6). Уравнение (3) переходит в уравнение

$$\frac{dz_1}{dx} = 2 \frac{1 - C_6 \frac{\alpha x + x_0}{1-x} z_1}{1 + C_1 z_1}. \quad (4)$$

Приближенное решение (4), если принять  $dz_1/dx = 0$ , дает скорость реакции, замедляющейся во времени и полуторного порядка по давлению. Решение уравнения (4) для этана и пропана (<sup>10</sup>) приводит к выводу, что с уменьшением  $K_6$  реакция из самоускоряющейся вначале при малых  $x$  переходит в замедляющуюся в конце. При значениях  $K_6$  порядка  $K_1$  и меньше всегда получается по расчету некоторая область распада в пределах 1—3%, где скорость растет, и затем реакция переходит в замедляющуюся. Этот случай наиболее интересен, так как подводит к истолкованию открытого в работах А. В. Фроста и А. И. Динцеса (<sup>3</sup>) самозамедляющегося характера реакций распада углеводородов, тормозящихся продуктами распада, и ориентирует на поиски максимума на кинетической кривой. Расчеты по уравнению (4) для этана при низких (<sup>7</sup>) и высоких (<sup>8</sup>) давлениях, а для пропана при низких давлениях (<sup>10</sup>) приводят к заключению, что торможение продуктами реакции и добавками при низких давлениях в основном ответственно за ход распада во времени, находимый из опытов.

2. Пусть  $C_7 \gg C_3$ ,  $C_5$  и  $C_6$ , т. е.  $K_7 \gg K_3$ ,  $K_5$  и  $K_6$  и преобладает обрыв цепей на стенках, что имеет место при низких давлениях. Уравнение (3) переходит в уравнение

$$\frac{dz_1}{dx} = 2 \frac{1 - C_7 \frac{z_1}{1-x}}{1 + C_1 z_1}. \quad (5)$$

Полагая  $dz_1/dx = 0$ , получаем из (5)  $z_1 = \frac{1-x}{C_7}$  и скорость, согласно (1):

$$W = K_0 p_0 (1 - x) \left\{ 1 + \frac{2K_1 p_0 (1 - x)}{K_7} \right\}.$$

Если  $2K_1 \ll K_7$ , то практически будем иметь реакцию первого порядка. Если же  $2K_1 \gg K_7$ , что вероятнее, то скорость в области низких давлений будет подчиняться бимолекулярному закону. Таким образом, переход к бимолекулярному течению реакции может иметь место и при сложных цепных реакциях, а не только при мономолекулярных, как это следовало из теории мономолекулярных реакций<sup>(11)</sup>.

Что касается случая, когда преобладает двойная рекомбинация активных радикалов ( $C_3 \gg C_5, C_6$  и  $C_7$ ), то приближенный анализ уравнения, получаемого из (3) для этого случая, приводит к полуторному порядку для реакции. На подобную зависимость указывал Райс<sup>(1)</sup>, но для парафиновых углеводородов опыт ее не подтверждает.

Наконец, рассмотрение случая, когда преобладает рекомбинация радикалов путем тройных соударений ( $C_5 \gg C_3, C_6$  и  $C_7$ ), при высоких давлениях приводит к уравнению для скорости реакции первого порядка по давлению и замедляющейся во времени по сравнению с мономолекулярной (при условии пренебрежения  $dz_1/dx$ ). Но решение дифференциального уравнения для этана, при высоких давлениях<sup>(8)</sup> показало, что учет только тройной рекомбинации не может объяснить опытных данных, полученных в работе А. В. Фроста и сопр.<sup>(9)</sup>. Отсутствие тормозящего влияния на распад углеводородов примесей посторонних газов ( $N_2, Ar$ ) также указывает на второстепенное значение этого случая для истолкования опытных данных по распаду углеводородов.

Ранее было показано, что обрыв на стенке и торможение цепей путем внесения в зону реакции замедлителей обуславливают все особенности кинетики распада углеводородов при низких давлениях<sup>(12,13)</sup>. Можно утверждать, что при низких давлениях кинетика цепного разложения углеводородов в хорошем приближении описывается уравнением

$$\frac{dz_1}{dx} = 2 \frac{1 - C_6 \frac{\alpha x + x_0}{1-x} z_1 - C_7 \frac{z_1}{1-x}}{1 + C_1 z_1}, \quad (6)$$

приближенное решение которого приводит к заключению о наличии на кривых удельная скорость — процент распада максимума в области небольших (1—3) процентов распада и позволяет истолковать опытные данные в этой области. Пренебрегая величиной  $dz_1/dx$ , получаем для скорости распада углеводорода уравнение

$$W = K_0 p_0 (1 - x) + \frac{2K_1 K_0 p_0^2 (1 - x)^2}{K_7 + K_6 p_0 (\alpha x + x_0)}, \quad (7)$$

идентичное с выведенным мною ранее<sup>(12)</sup>.

Поступило  
15 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. O. Rice, K. Herzfeld, J. Am. Chem. Soc., **56**, 284 (1934). <sup>2</sup> А. В. Фрост, ЖФХ, **8**, 290 (1936). <sup>3</sup> А. И. Динцес, А. В. Фрост, ДАН, **4**, 153 (1933). <sup>4</sup> А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Бюлл. ГИВД, **6**, 41 (1934). <sup>5</sup> А. Д. Степухович, ЖОХ, **15**, 4—5, 341 (1945); ЖФХ, **24**, 5, 513 (1950). <sup>6</sup> А. Д. Степухович, Э. С. Швер, ДАН, **89**, № 6, 1067 (1953). <sup>7</sup> А. Д. Степухович, Уч. зап. РГУ, Тр. Химфака (1941). <sup>8</sup> А. Д. Степухович, Ф. Д. Митенков, ЖФХ, **25**, 2, 203 (1951). <sup>9</sup> А. И. Динцес, В. Р. Жаркова, А. В. Жерко, А. В. Фрост, ЖОХ, **7**, 1063 (1935). <sup>10</sup> А. Д. Степухович, И. Ф. Бахарева, Уч. зап. СГУ (1953). <sup>11</sup> Г. Н. Хиншельвуд, Кинетика газовых реакций, 1933. <sup>12</sup> А. Д. Степухович, ДАН, **89**, № 5, 889 (1953). <sup>13</sup> А. Д. Степухович ДАН, **90**, № 2 (1953).