

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

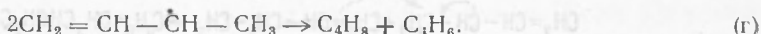
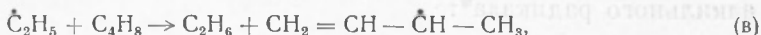
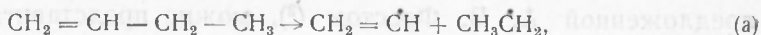
В. В. ВОЕВОДСКИЙ

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 15 XII 1953)

Методы расчета состава продуктов крекинга предельных углеводородов, разработанные Райсом⁽¹⁾, А. В. Фростом и А. И. Динцесом⁽²⁾ на основе цепных представлений о механизме распада, позволили объяснить и в некоторых случаях предсказать, по каким направлениям происходит распад парафинов различного строения.

В вопросе о термическом распаде непредельных соединений такой ясности нет. Для нижних членов ряда (C_3H_6 , C_4H_8) Райс и Фрост⁽³⁾ предлагают нецепные радикальные механизмы. Например, распад $1-C_4H_8$, по Фросту, протекает следующим образом*:

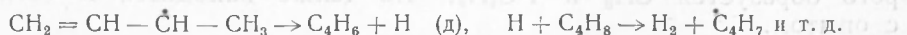


Эта схема объясняет появление в продуктах реакции соизмеримых количеств C_2H_6 , C_2H_4 и C_4H_6 . Для объяснения появления в продуктах CH_4 и C_3H_6 предполагалось, что они появляются в результате распада $2-C_4H_8$, получающегося из $1-C_4H_8$ путем изомеризации.

Для более тяжелых углеводородов (C_5 , C_6 и т. д.) в этих теориях предполагалось сосуществование двух путей распада: 1) цепного, дающего диолефины и короткие осколки, и 2) радикального, приводящего к появлению тех продуктов, которые по цепной схеме получены быть не могут. Совершенно очевидно, что при таких неопределенных представлениях о механизме распада вопрос о создании какого-либо единого метода расчета продуктов крекинга олефинов не мог быть поставлен.

Рассмотрение данных по кинетике крекинга олефинов и по составу газовых продуктов при этих процессах приводит нас к выводу о

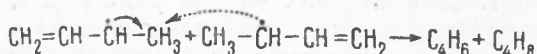
* В первоначальной схеме Райс для объяснения образования C_4H_6 предлагает цепной механизм:



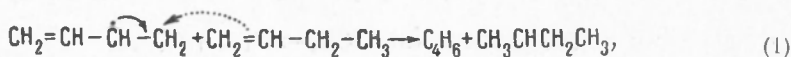
Этот вариант был отвергнут Фростом ввиду того, что при этом процессе всегда образуется меньше H_2 , чем C_4H_6 . Малая вероятность процесса (д) следует также из его большой эндотермичности (~ 50 ккал/моль).

большом сходстве их с крекингом парафинов, и поэтому возникает вопрос, насколько обосновано положение о том, что крекинг олефинов не является полностью цепным процессом. В настоящей работе предлагается единый радикально-цепной механизм крекинга олефинов, позволяющий объяснить наблюдаемые выходы различных продуктов и дающий рациональную основу для предсказания состава газовых продуктов для еще не изученных процессов такого типа.

Основным затруднением цепной теории при анализе цепного распада олефинов была большая устойчивость аллильной группировки в радикалах типа $\text{CH}_2 = \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH} - \text{CH}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ и т. д., получаемых при взаимодействии активных радикалов ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и т. д.) с исходным олефином. В $1\text{-C}_4\text{H}_8$ в силу большой энергии разрыва $\text{C}-\text{H}$ -связи в CH_3 -группе образование $\dot{\text{C}}_4\text{H}_7$ прекращало цепь; в случае $1\text{-C}_5\text{H}_{10}$ для радикала $\dot{\text{C}}_5\text{H}_9$ оставалась только одна возможность — распада на C_4H_8 и $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, и цепь могла приводить только к образованию метана, тогда как опыт дает гораздо более богатую гамму продуктов, включающую значительные количества C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 и C_4H_8 . Одним словом, цепная схема Райса при применении ее к олефинам сильно суживала число возможных направлений. Нам кажется, что это самоограничение обусловлено тем, что авторы теории не учли в своих схемах одного типа возможных элементарных радикальных реакций, характерных, повидимому, для аллильных радикалов приведенного выше типа. Действительно, наряду с реакцией диспропорционирования радикалов



предложенной А. В. Фростом⁽⁸⁾, можно представить себе процесс перераспределения водорода между аллильным радикалом и молекулой исходного олефина, приводящий к образованию бутадиена и алкильного радикала*:



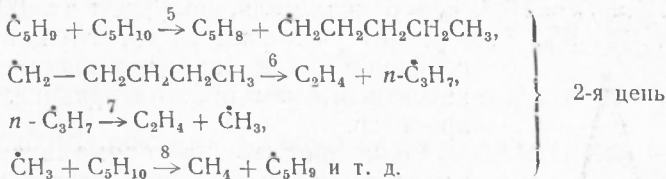
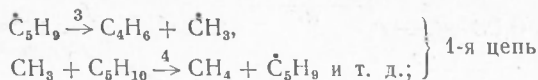
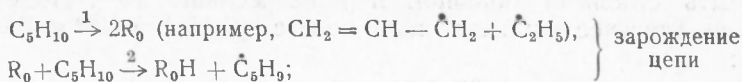
или



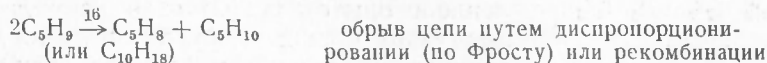
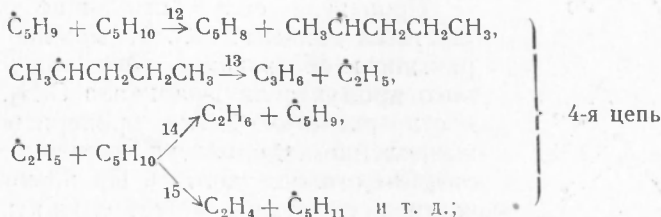
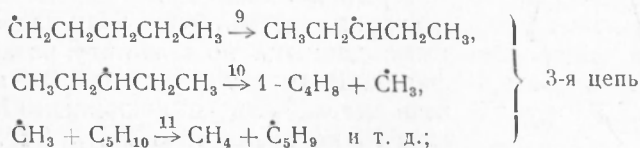
Последние же, претерпевая те же реакции распада, что и алкильные радикалы при крекинге парафинов, приводят к гамме продуктов, наблюдаемой на опыте. Таким образом на основании рассмотрения одной только структурной формулы олефина можно качественно предсказать состав газовых продуктов. Для $1\text{-C}_4\text{H}_8$ это C_2H_4 и C_3H_6 (из радикала (1)) и C_2H_6 и C_3H_4 (из радикала (2)); для $1\text{-C}_5\text{H}_{10}$ — это C_2H_4 и CH_4 из радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, C_3H_6 и C_2H_4 (или C_2H_6) — из радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, и т. д. При расчете крекинга $1\text{-C}_5\text{H}_{10}$ (и более сложных олефинов) необходимо учитывать, конечно, и прямой распад аллильного радикала по $\text{C}-\text{C}$ -связи с образованием C_4H_6 и $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, а также возможную реакцию изомеризации алкильного радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ в $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, при распаде которого образуется $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $1\text{-C}_4\text{H}_8$, что также находится в согласии с опытом.

* Необходимо отметить, что хотя в схемах термического распада такие реакции никем не предлагались, они часто фигурируют в механизмах полимеризации в качестве процессов передачи цепи (9).

Таким образом, возникает возможность описания крекинга олефина, например 1-C₅H₁₀, единой цепной схемой:



или



Рассмотрим эту схему с количественной стороны. Если бы какой-либо из конечных продуктов, например C₃H₆, получался по радикальной схеме (типа схемы (а) — (г)), приведенной выше, то скорость его образования была бы равна W_p = K₁(C₅H₁₀). Расчет скорости образования C₃H₆ по цепной схеме (1—16) для стационарного случая приводит к выражению:

$W_{\text{п}} = [K_1(\text{C}_5\text{H}_{10}) / K_{16}]^{1/2} K_{12}(\text{C}_5\text{H}_{10})$, которое можно записать также в виде: $W_{\text{п}} = W_p \nu$, где $\nu = K_{12} [(C_5H_{10}) / K_1 K_{16}]^{1/2}$ представляет собой длину цепи. Оценим величины констант, входящих в выражения для ν : $K \approx 10^{13} e^{-Q/RT}$ сек.⁻¹, где Q — теплота диссоциации C — C-связи, расположенной в β-положении к двойной, равная для C₅H₁₀ ≈ 62 ккал/моль⁽⁵⁾. Полагая, что рекомбинация или диспропорционирование тяжелых радикалов происходит со стерическим фактором f_p, получим $K_{16} \approx f_p \cdot 10^{-11}$ см³/сек. Наиболее неясен вопрос о K₁₂; пользуясь данными о теплотах разрыва СН-связей в олефинах⁽⁵⁾ и о теплотах образования соответствующих углеводородов⁽⁶⁾, можно показать, что эта реакция эндотермична примерно на

Таблица 1
Состав газовых продуктов крекинга 1-C₅H₁₀ (T=600°C)

Продукт	Содержание в %	
	опыт	расчет
CH ₄	21,5	21,6
C ₂ H ₄	38,0	38,0
C ₂ H ₆	8,3	8,4
C ₃ H ₆	24,5	24,2
C ₄ H ₈	7.7	7,8

10 ккал/моль, о величине же ее энергии активации ε_0 и стерического фактора f ничего определенного сказать нельзя; повидимому, ε_0 не может быть слишком большой и f не меньше 10^{-2} . Подставляя в выражение для ν все эти величины и полагая $(C_5H_{10}) \approx 10^{19}$ и $T = 870^\circ K$, находим:

$$\nu = 0,03 \frac{f}{V f_p} e^{\frac{(Q/2 - 10000 - \varepsilon_0)}{RT}} \approx 2 \cdot 10^3 \frac{f}{V f_p} e^{-\varepsilon_0/RT}.$$

Полагая $f \approx f_p \approx 10^{-2}$, $\varepsilon_0 = 5$ ккал/моль, получаем $\nu \approx 60$ и, следовательно, $W_{\pi} \gg W_p$. Этот расчет указывает на то, что цепной распад олефинов может оказаться значительно более вероятным, чем простой радикальный путь процесса.

Если предлагаемая схема справедлива, то на ее основе может быть разработан единый метод расчета состава продуктов крекинга, который должен быть проведен путем сопоставления результатов таких расчетов с опытными данными по крекингу различных олефинов. В качестве опорной точки для расчета мы воспользуемся данными Ю. А. Арбузова (7) по крекингу 1- C_5H_{10} (табл. 1).

Произведя соответствующие расчеты по опытным данным табл. 1, можно найти вероятность образования того или иного газового продукта из 1-радикала C_5H_9 . Правильность расчетов легко проверить обратным вычислением, используя значения вероятностей (3-й столбец табл. 1). Проверкой правильности всей схемы может служить сопоставление с опытом результатов расчета состава продуктов крекинга других олефинов, проведенного на основе численных значений вероятностей, полученных при анализе данных по крекингу одного только 1-пентена.

В литературе имеются подробные данные о крекинге 1- C_4H_8 (8), 1- C_6H_{12} (7) и $CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)_2$ (7). Исходя из структуры радикалов, получающихся при этих процессах, и полагая, что константы скоростей соответствующих элементарных реакций находятся в тех же соотношениях, как и при крекинге 1- C_5H_{10} , мы рассчитали состав продуктов. Как видно из рис. 1, согласие между опытом и расчетом вполне удовлетворительное.

Предложенная цепная схема находится в количественном согласии с опытными данными по крекингу 1-олефинов разного строения и опровергает представление о том, что крекинг олефинов, в отличие от крекинга парафинов, протекает по особому, нецепному пути.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
23 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ф. О. Райс, К. К. Райс, Аليفатические радикалы, 1937. 2 А. В. Фрост, А. И. Динцес, ЖОХ, 3, 747 (1933). 3 А. В. Фрост, Усп. хим., 8, 956 (1939). 4 L. Schmerling, V. N. Ipatieff, Adv. in Catalysis, 2, 1930, p. 2. 5 M. Schwarz, Chem. Rev., 47, 750 (1950). 6 В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1949. 7 Ю. А. Арбузов, Уч. зап. МГУ, в. 89, орг. хим., I (1945). 8 G. Egloff, Reactions of Pure Hydrocarbons, N. Y., 1937.