Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. СТЕПУХОВИЧ и В. В. ТАТАРИНЦЕВ

ИНИЦИИРОВАНИЕ КРЕКИНГА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДОБАВКАМИ АЗОМЕТАНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 25 VI 1954)

В прежних работах изучалось тормозящее действие пропилена и изобутилена на кинетику крекинга газообразных парафинов и было показано, что оно объясняется с точки зрения единого цепного механизма и соответствующей ему количественной теории (1). Для того чтобы заключение о цепном характере реакции крекинга на основании опытов по торможению приобрело полную однозначность, важно теперь показать, что реакции крекинга можно инициировать небольшими примесями некоторых веществ в условиях, при которых сами по себе реакции крекинга не происходят, т. е. при гораздо более низких температурах. При низких температурах вещества, служащие инициаторами и вводимые в реактор, распадаются с образованием радикалов, под воздействием которых начинается цепной распад углеводородов.

Для объяснения торможения реакции крекинга продуктами распада или какими-либо замедлителями оставалась еще возможность рассматривать торможение как результат блокировки стенок реактора продуктами крекинга и вследствие этого тривиальное замедление реакции при условии ее гетерогенно-каталитического характера (2). Инициирование же, производимое радикалами, вводимыми в зону реакции, можно объяснить только на почве цепной теории, и оно является наиболее прямым доказательством цепного механизма того или иного процесса. Нам не известны отечественные работы по инициированию реакций крекинга парафиновых углеводородов, кроме работы Неймана и сотр. по инициированию бутана диэтилперекисью, приведшей к отрицательным результатам (3). Настоящей работой мы стремились хотя бы частично восполнить этот пробел в отечественной науке о крекинге. В зарубежной научной литературе известны немногие работы по инициированию крекинга парафиновых углеводородов с применением в качестве инициаторов, главным образом, $Hg(CH_3)_2$ или окиси этилена при температурах 50—150° (4–6), которые носят сугубо качественный характер и не позволяют сделать каких-либо количественных заключений о кинетике инициирования.

В отдельных исследованиях по инициированию CH_3-радикалами, полученными разложением $Hg(CH_3)_2$, производились оценки энергий активации некоторых реакций развития цепи $\dot{C}H_3 + RH \rightleftarrows CH_4 + \dot{R}$ (6). Однако значения энергии активации реакций развития цепей из опытов по инициированию, повидимому, являются сильно заниженными (7).

В более ранней работе ([4]) изучался также распад некоторых углеводородов в присутствии азометана, и качественно было обнаружено инициирование. Но систематических исследований с установлением количественных закономерностей инициирования азометаном не проводилось.

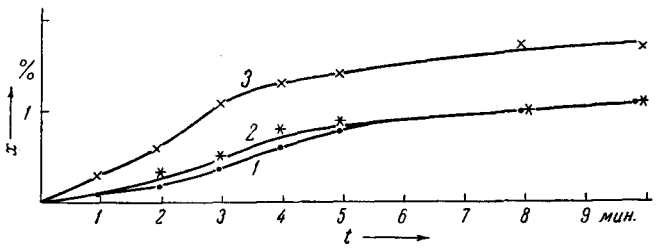


Рис. 1. Инициирующее влияние азометана на крекинг пропана при 364°. *1* — $P_{C_3H_8} = 70$ мм, $P_{азомет} = 1$ мм; *2* — $P_{C_3H_8} = 78$ мм, $P_{азомет} = 1{,}4$ мм; *3* — $P_{C_3H_8} = 72$ мм, $P_{азомет} = 4{,}2$ мм

В данном исследовании в качестве источника радикалов в опытах по инициированию применялся азометан, имеющий те преимущества перед $Hg(CH_3)_2$, что он не имеет ядовитых свойств последней и распадается цепным, не молекулярным путем и потому вполне пригоден для количественного изучения инициирования ([8]). Термический и фотохимический распад азометана изучался рядом исследователей, и можно считать доказанным, что азометан распадается по цепному механизму с образованием CH_3-радикалов в первичном акте ([4, 8–11]).

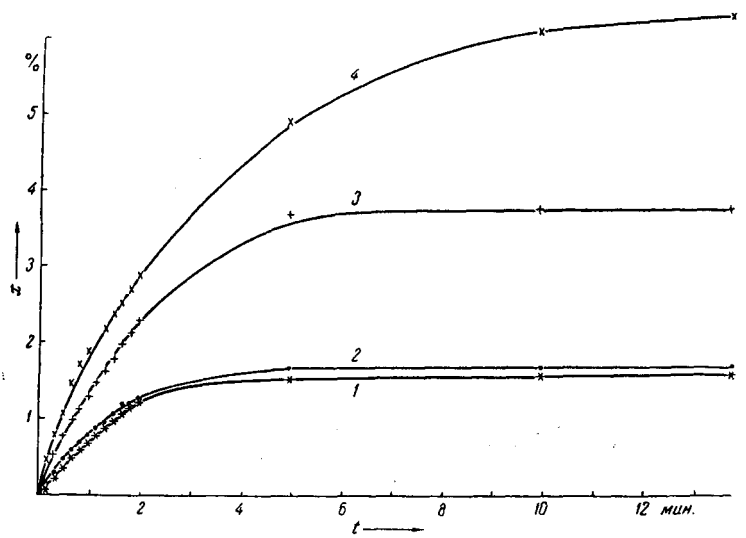


Рис. 2. Инициирующее влияние азометана на крекинг изобутана при 368°. *1* — $P_{iC_4H_{10}} = 76$ мм, $P_{азомет} = 1$ мм; *2* — $P_{iC_4H_{10}} = 75{,}3$ мм, $P_{азомет} = 2{,}1$ мм; *3* — $P_{iC_4H_{10}} = 75$ мм, $P_{азомет} = 2{,}8$ мм; *4* — $P_{iC_4H_{10}} = 73$ мм, $P_{азомет} = 4{,}2$ мм

Азометан синтезировался из диметилгидразиндигидрохлорида приливанием его водного раствора в нейтральный раствор хромата калия и очищался от паров воды путем многократного пропускания через трубки, наполненные $CaCl_2$ ([9]). Пропан и изобутан получались и очищались обычным путем.

Изучение инициирующего влияния различных концентраций добавок азометана на крекинг пропана и изобутана проводилось на специально собранной вакуумной установке с применением мембранного манометра для измерения давлений статическим методом. Были проведены три серии опытов с пропаном (364, 460 и 480°) в диапазоне давлений последнего 22—78 мм и одна серия опытов с изобутаном при 368° и начальном давлении, изменяющемся в пределах 70—78 мм, при различных добавках азометана в каждой серии.

На рис. 1, 2, 3 и 4 приведены лишь результаты двух серий опытов по влиянию азометана на распад пропана и изобутана при близких температурах (364 и 368°) и приблизительно одинаковых начальных давлениях углеводородов (70—78 мм). Процент распада углеводородов в присутствии азометана находился как разность между общим приростом давления в опытах со смесями углеводорода и азометана и приростом давления за то же время в опытах с тем же количеством чистого изометана с последующим отнесением найденной разности к начальному парциальному давлению углеводорода.

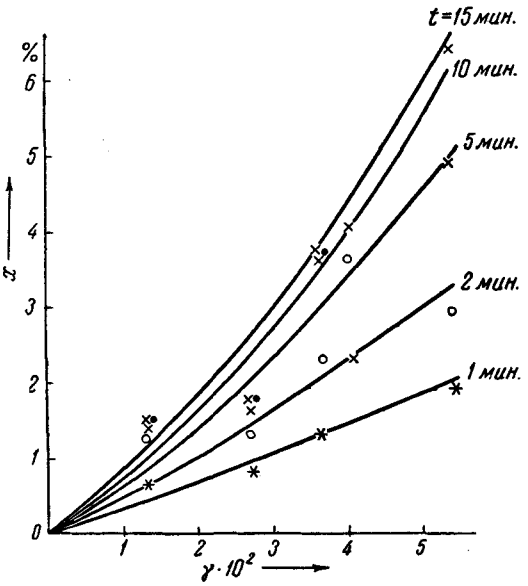


Рис. 3. Влияние относительной концентрации азометана γ на крекинг изобутана при 368°

Рис. 1 и 2 показывают, что инициирование азометаном в одних и тех же условиях в случае изобутана значительно сильнее, чем в случае пропана. Инициирующее действие азометана растет по мере увеличения процентного содержания азометана в смеси (см. рис. 2), при этом в каждом случае достигается почти постоянное значение. Наиболее высокий процент распада изобутана в этих опытах достигается через 15 мин. после начала реакции и равен 6,4%. Вначале этот распад совершается практически с постоянной скоростью. Кривые рис. 3 и 4 демонстрируют зависимость глубины и скорости распада изобутана от процентного содержания азометана в смеси для различных моментов времени после начала реакции и показывают, что начиная с $t = 1$ мин. практически имеет место почти линейная зависимость скорости распада изобутана от относительного количества азометана.

Причина различного инициирующего действия азометана на распад пропана и изобутана заключается в различии стерических факторов и, в основном, энергий активации реакций взаимодействия CH_3-радикалов с молекулами изобутана и пропана, с одной стороны, и конкурирующей с этими реакциями в каждом случае реакции взаимодействия CH_3-радикалов с самим азометаном, с другой стороны. Последняя реакция может происходить не только по уравнению

$$\dot{C}H_3 + CH_3 - N{=}N - CH_3 \rightleftarrows CH_4 \cdot \dot{C}H_2 - N = N - CH_3,$$

но также по уравнению

$$\dot{C}H_3 + CH_3 - N = N - CH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2\, N - \dot{N} - CH_3.$$

Последняя реакция даже более вероятна, чем реакция отрыва CH_3-радикалом H-атома от молекулы азометана, так как имеет более низкую энергию активации (6,4 ккал/моль) ([8]). Реакции

$$\dot{C}H_3 + \text{изо } C_4H_{10} \rightleftarrows CH_4 + \text{изо } \dot{C}_4H_9,$$
$$\dot{C}H_3 + C_3H_8 \rightleftarrows CH_4 = \text{н-}\dot{C}_3H_7$$

имеют энергии активации 7,7 и 8,7 ккал/моль, соответственно ([7]). Таким образом, более слабое инициирование в случае пропана, наблюдающееся лишь при процентном содержании азометана в смеси пропан — азометан, не превышающем 6 — 9%, связано с различием в энергиях активации и стерических факторов реакций CH_3-радикалов с азометаном и пропаном. Кроме того, по нашим расчетам, стерический фактор реакции $\dot{C}H_3$ + азометан имеет более высокое значение, чем стерический фактор аналогичной реакции $\dot{C}H_3$ + углеводород.

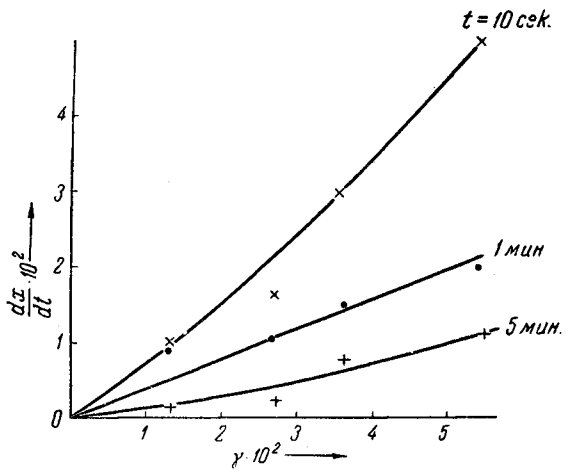


Рис. 4. Влияние относительной концентрации азометана γ на скорость крекинга изобутана при 368°

Изучение влияния пропилена на распад азометана позволило установить тормозящее действие первого на распад второго при малом процентном содержании азометана в смеси. Этот результат, повидимому, имеет причиной низкое значение стерического фактора реакции $\dot{C}H_3 + C_3H_6 \rightleftarrows \rightleftarrows CH_4 + \dot{C}_3H_5$ по сравнению с его значением для реакции $\dot{C}H_3$ + азометан $\rightleftarrows CH_4 + \dot{C}H_2N = N - CH_3$, так как энергия активации в первой реакции ниже, чем в последней ([6,8]).

При изучении распада чистого азометана было обнаружено, что константа скорости, рассчитанная по уравнению для реакций первого порядка, не остается постоянной с глубиной распада, но подчиняется уравнению Динцеса и Фроста ([12]). Следовательно, термический распад азометана является самотормозящейся реакцией, возможно, начинающейся на стенке, имеющей цепной характер, поскольку пропилен выступает как замедлитель*.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
22 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Степухович, ДАН, **89**, № 5 (1953); **90**, № 2 (1953); **92**, № 2 (1953). [2] Г. Н. Хиншельвуд, Кинетика газовых реакций, 1933. [3] К. Майзус, В. Г. Маркович. М. П. Нейман, ЖФХ, **23**, 10, 1187 (1949). [4] D. V. Sickman, O. K. Rice, J. Chem. Phys., **4**, 608 (1936). [5] L. S. Echols, R. N. Pease, J. Am. Chem Soc., **55**, 1317 (1936). [6] H. S. Taylor, J. O. Smith, J. Chem. Phys., **8**, 543 (1940). [7] В. В. Воеводский, Киевск. совещ. 2—5 VI 1952 г., 1954, стр. 58. [8] M. Jones, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., **21**, 1019 (1953). [9] H. C. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc., **49**, 4, 912 (1927). [10] Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, 1937. [11] M. Page, G. O. Pritchard, A. F. Trotman-Dickenson, J. Am. Chem. Soc., **7?2**, 3879 (1953). [12] А. И. Динцес, А. В. Фрост, ДАН, **3**, № 7, 510 (1934).

* Синтез азометана был проведен Л. В. Деревенских.