

УДК 541.127+542.943

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. МАНТАШЯН, М. А. БЕЙБУТЯН, А. С. СААКЯН,
Академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И ЭТАНА

Образование промежуточных продуктов в реакциях низкотемпературного окисления углеводородов связывается (¹⁻⁴) с двумя типами реакций перекисных радикалов:



Однако в продуктах реакции фотохимического сенсibilизированного парами ртути окисления метана и этана наряду с другими продуктами

были обнаружены соответственно метиловый (⁵) и этиловый (⁶) спирты, образование которых трудно объяснить реакциями (1) и (2). Для решения возникших противоречий было важно изучить кинетические закономерности накопления радикалов. Применение предложенного ранее принципа изучения газофазных реакций методом вымораживания радикалов с последующей регистрацией их спектрометром э.п.р. (⁷) позволило показать, что фотохимическое окисление углеводородов протекает с участием R и RO₂ радикалов (^{7, 8}).

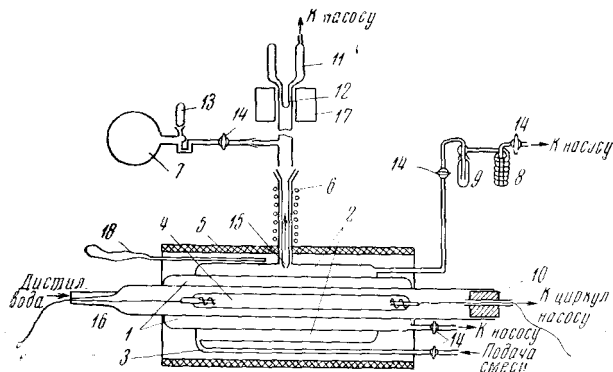


Рис. 1. Схема установки: 1 — вакуумная рубашка, 2 — реактор, 3 — подогреватель, 4 — ртутно-кварцевая лампа ПРК-2М, 5 — электрическая печь, 6 — металлический змеевиковый холодильник, 7 — резервуар для CO₂, 8, 9 — ловушки для продуктов реакции, 10 — пробка, 11 — сосуд Дьюара, 12 — отросток, на котором происходит вымораживание радикалов, 13 — регулятор подачи CO₂, 14 — краны, 15 — сопло, через которое вытягиваются радикалы, 16 — цилиндрический объем, охлаждаемый дистиллированной водой, 17 — резонатор спектрометра э.п.р., 18 — термопара

В данной работе указанным методом изучены кинетические закономерности накопления перекисных радикалов и стабильных промежуточных продуктов в реакциях фотохимического сенсibilизированного парами ртути окисления метана и этана при 130 и 260°С и различных интенсивностях света. Опыты проводились на вакуумной струевой установке (рис. 1) в сочетании со спектрометром э.п.р. Смесь углеводорода с кислородом, предварительно насыщенная парами ртути, проходила через коаксиальный оптически прозрачный кварцевый реактор, облучаемый изнутри ртутно-кварцевой лампой ПРК-2. Небольшая часть газового пото-

ка из реактора вытягивалась через узкую диафрагму и с большой скоростью напускалась на пальцеобразный отросток, охлаждаемый жидким азотом. На этом отростке происходило вымораживание и накопление радикалов. Невымораживаемые газы откачивались насосом. С целью улучшения стабилизации радикалов к потоку газа после диафрагмы подмешивали углекислый газ в количествах, подбираемых экспериментально⁽⁸⁾. Давление струи газового потока, омывающего охлажденную поверхность, не превышало 0,1 мм рт. ст.

Исходя из того, что в первичном фотохимическом акте образуются также атомы водорода ($RH + Hg^* \rightarrow R + H + Hg$), давление в реакторе подбирали таким, при котором исключалось бы образование радикалов HO_2 (по реакции $H + O_2 + M$). Опыты показали, что в смеси 90% H_2 и 10% O_2 при давлениях до 10 мм рт. ст. и времени вымораживания 10 мин. не накапливаются заметные количества HO_2 . В этих условиях при облучении смеси метана или этана с кислородом (90% RH и 10% O_2) за то же время накапливаются значительные количества перекисных (RO_2) радикалов. Заметим, что в случае облучения углеводородов вероятность образования HO_2 в одинаковых условиях еще меньше, так как поперечник тушения у водорода гораздо больше⁽⁹⁾. Исходя из этих результатов, все опыты по окислению углеводородов проводились со смесью, содержащей 90% RH и 10% O_2 , при общем давлении в реакторе 10 мм рт. ст.

Установка позволяла одновременно накапливать и молекулярные продукты реакции. Время накопления радикалов и молекулярных продуктов отличалось вдвое, так как вытягивание радикалов производилось с середины реактора. Как видно из рис. 2, стационарная концентрация радикалов RO_2 устанавливается в течение 0,3 ÷ 0,6 сек. и это время, вопреки ожиданию, сохраняется практически неизменным при повышении температуры с 130 до 260°. Опыты по установлению зависимости концентрации перекисных радикалов от интенсивности света при тех же температурах показали, что при изменении последней в 8 раз (I_0 ; 0,33 I_0 и 0,13 I_0) концентрация радикалов изменяется пропорционально корню квадратному из интенсивности света.

Время установления стационарной концентрации радикалов RO_2 можно объяснить на основе теории цепных реакций⁽¹⁰⁾, связывая его со временем установления длины цепи. Из цепного механизма фотохимического окисления парафиновых углеводородов^(1, 3, 4) следует, что $d[RO_2] / dt = w_0 - k_r[RO_2]$, откуда

$$[RO_2] = (w_0 / k_r)(1 - e^{-k_r t}), \quad (a)$$

где k_r — константа скорости гибели радикалов RO_2 на поверхности реакционного сосуда, w_0 — скорость зарождения цепи, пропорциональная интенсивности света I . Таким образом, кинетика накопления RO_2 может быть описана выражением (а). Зная длину цепи ν и пользуясь соотношением $t = \Delta t \nu$ ⁽¹⁰⁾, по данным рис. 2 можно оценить Δt — время элементарного акта, ответственного за развитие цепи. По данным^(11, 12) при 130° длина цепи ν составляет 3 — 5 звеньев. Следовательно, $\Delta t = 0,06 \div 0,2$ сек. В условиях наших опытов $[RH] = 2,25 \cdot 10^{17}$ частиц/см³, поэтому если считать, что реакцией развития цепи является реакция (1), то для константы скорости k_1 получится значение $0,77 \cdot 10^{-16} \div 0,22 \cdot 10^{-16}$ см³ · частиц⁻¹ · сек⁻¹.

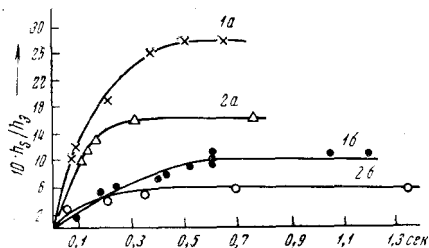
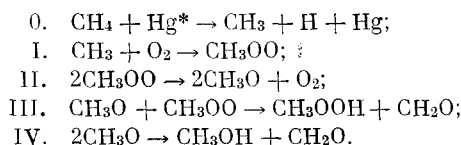


Рис. 2. Кинетика накопления перекисных радикалов. 1 — $C_2H_5OO^{\cdot}$ и 2 — $CH_3OO^{\cdot}$ при 131 (а) и 260°С (б)

Предполагая предэкспонент константы k_1 равным 10^{-11} см³ · частиц⁻¹ · сек⁻¹ (⁴), можно оценить энергию активации реакции (1), которая оказывается равной $9,5 \div 10,5$ ккал / моль. Отметим, что Н. Н. Семенов принимает (¹) энергию активации для этой реакции равной ~ 10 ккал / моль. Однако в рамках рассматриваемой схемы трудно объяснить, почему не сокращаются времена установления стационарной концентрации радикалов RO₂ с повышением температуры (см. рис. 2а). Не согласуются с уравнением (а) и результаты, полученные по зависимости концентрации RO₂ от $I^{1/2}$ (рис. 2б).

Наблюдаемые факты — образование всех продуктов реакции фотохимического сенсibilизированного парами ртути окисления метана и этана, пропорциональная зависимость стационарных концентраций перекисных радикалов CH₃OO и C₂H₅OO от $I^{1/2}$ и независимость времени их установления от температуры — могут быть объяснены также на основании радикальных реакций (¹³). Например:



Кинетическое уравнение накопления перекисных радикалов

$$d[\text{RO}_2] / dt = w_0 - a[\text{RO}_2]^2,$$

где $a = [8k_2k_4 - k_3^2 + k_3(k_3^2 + 16k_2k_4)^{1/2}] / 4k_4$, откуда при граничных условиях $[\text{RO}_2] = 0$, когда $t = 0$, имеем

$$[\text{RO}_2] = (w_0 / a)^{1/2} [\exp(2 \sqrt{aw_0} t) - 1] / [\exp(2 \sqrt{aw_0} t) + 1]. \quad (б)$$

Легко убедиться, что выражения (а) и (б) предсказывают аналогичную картину накопления перекисных радикалов. Однако в данном случае

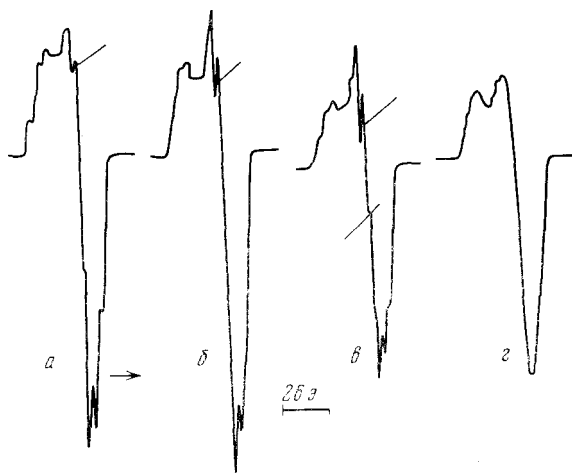


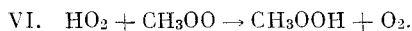
Рис. 3. Спектры э.п.р. перекисных радикалов CH₃OO[·] (131°) (а), C₂H₅OO[·] (131°) (б), C₂S₅OO[·] (260° К) (в), C₂H₅OO (при 27° К и низких давлениях в реакторе) (г)

стационарная концентрация будет пропорциональна $w^{1/2}$, а следовательно $I^{1/2}$. Скорости образования продуктов как при цепном, так и при радикальном механизмах будут зависеть от интенсивности света в первой степени. Из соотношения (б) следует что время установления стационарной концентрации должно изменяться только при изменении интенсивности света, но не температуры. При этом должно соблюдаться соотношение $I_2^{1/2} / I_1^{1/2} = t_1 / t_2$. Опыты показывают, что с увеличением интенсивности света это время действительно уменьшается по указанному закону. Кроме того, в случае образования промежуточных продуктов реакции по радикальному механизму формальдегид должен быть в количествах больших, чем перекись. Этот вывод также подтверждается экспериментальными данными.

Спектры э.п.р. перекисных радикалов, полученные в данной работе (см. рис. 3), несколько отличаются от ранее полученных (^{7, 8}). Следует

отметить, что в условиях работ (⁷, ⁸) опыты проводились при очень низких давлениях (0,1 — 1 мм рт. ст.) и малых интенсивностях света, поэтому концентрация перекисных радикалов была низкой и квадратичные реакции с заметной скоростью, по-видимому, не протекали. В данном случае наблюдаемое на спектрах расщепление (отмеченное на рисунке штрихом) можно связать с наложением спектров перекисных и алкоксильных радикалов. Действительно, как показано в (¹⁴), метоксильные и этоксильные радикалы имеют спектр э.п.р. синглетной формы. Интересно отметить, что в случае окисления этана с повышением температуры в реакторе, расщепление на спектрах э.п.р. вымороженных радикалов увеличивается. По-видимому, это связано с тем, что при высоких температурах может заметно протекать реакция (2) изомеризации и распада этильного перекисного радикала с образованием метоксильного радикала.

При увеличении давления наряду с I—IV могут протекать и другие возможные реакции:



Этими реакциями можно объяснить возрастание выхода перекисей с повышением давления. Концентрация перекисных радикалов должна быть пропорциональна $I^{1/2}$. С повышением температуры и давления атомы водорода и спиртовые радикалы могут реагировать также с углеводородом, увеличивая выход продуктов с температурой (цепи). Кроме того, увеличение давления и температуры будут способствовать также ускорению реакций (1) и (2). Вероятность реакции (1) будет увеличиваться с уменьшением энергии связи C—H в углеводородной молекуле (в частности, при переходе от метана к пропану). Увеличению выхода реакции (1) в образовании перекисей будет способствовать также уменьшение интенсивности света. Перечисленные факторы могут быть причиной того, что при окислении пропана (³) и этана (¹⁵) в продуктах реакции (в условиях указанных работ) обнаруживаются в основном гидроперекиси.

Лаборатория химической физики
Академии наук АрмССР
Ереван

Поступило
14 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. ² В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов, М., 1960. ³ Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Сборн. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1955, стр. 118. ⁴ А. И. Поройкова, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Кипетика и катализ, 8, 1161 (1967). ⁵ М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. журн., 19, 821 (1966); 20, 962 (1968). ⁶ М. А. Бейбутия, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. журн., 23, 763 (1970). ⁷ А. А. Манташян, Т. А. Гарибян и др., VIII Международн. симпозиум по свободным радикалам, Новосибирск, 1967; Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян и др., ДАН, 176, 866 (1967); Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян и др., ДАН, 177, 149 (1967); Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН, 186, № 5, 1114 (1969). ⁸ Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. журн., 22, 4, 285 (1969); Т. А. Гарибян, А. А. Манташян и др., Арм. хим. журн., 23, 763 (1970). ⁹ Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, М., 1968. ¹⁰ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. ¹¹ А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, сер. хим. наук, № 15, 3 (1962). ¹² А. А. Манташян, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1962. ¹³ W. S. Sleery, J. G. Calvert, J. Am. Chem. Soc., 81, 769 (1959). ¹⁴ Т. А. Гарибян, А. А. Манташян и др., Арм. хим. журн., 24, 113 (1971). ¹⁵ J. A. Gray, J. Chem. Soc., 1952, 3150.