ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 11, 1966

ПА-7450.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.14+542.943+547.211

# Образование метилового спирта при фотохимическом, сенсибилизированном парами ртути окислении метана

М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян и А. Б. Налбандян

Изучено фотохимическое, сенсибилизированное парами ртути окисление метана в струевых условиях при температуре 250°С.

Показано, что параллельно с ранее известными промежуточными продуктами реакции — гидроперекисью метила и формальдегидом образуется также метиловый спирт.

В цепной схеме окисления углеводородов [1] образование промежуточных продуктов объясняется конкуренцией двух типов реакций перекисных радикалов: бимолекулярная реакция перекисного радикала с исходным углеводородом приводит к образованию соответствующих гидроперекисей, а мономолекулярная реакция изомеризации и распада перекисного радикала — к образованию альдегидов и спиртов. Согласно этой схеме, при окислении метана возможно образование только двух промежуточных продуктов — гидроперекиси метила по реакции:

$$CH_3O\dot{O} + CH_4 \longrightarrow CH_3OOH + \dot{C}H_3, \qquad (1)$$

и формальдегида, по реакции:

$$CH_3O\dot{O} \longrightarrow CH_2O + \dot{O}H. \qquad (2)$$

Именно эти продукты и идентифицированы при фотохимическом окислении метана [1]. Метиловый же спирт при окислении углеводородов может образоваться, если число атомов углерода в углеводородной цепочке больше единицы. Так, при окислении этана, этильный перекисный радикал может изомеризоваться и распадаться двояко [2]; с образованием ацетальдегида по реакции

$$C_2H_5O\dot{O} \longrightarrow C_2H_4O + \dot{O}H; \qquad (2')$$

и формальдегида по реакции

$$C_2H_5O\dot{O} \longrightarrow CH_2O + CH_3\dot{O}. \qquad (2'')$$

Метоксильный радикал $CH_3\dot{O}$ затем по реакции

$$CH_3\dot{O} + C_2H_6 \longrightarrow CH_3OH + \dot{C}_2H_5$$

приводит к образованию метилового спирта.

Между тем известно, что при термическом окислении метана (выше 400°С), наряду с формальдегидом (главным промежуточным продуктом реакции при термическом окислении), в заметных количествах образуется и метиловый спирт [3, 4]. Известно также, что с увеличением давления метана в исходной смеси выход метилового спирта возрастает [5]. Основываясь на данных работы [5], Иост [6] приходит к заключению, что в этих условиях метиловый спирт образуется в реакции, порядок которой на единицу выше порядка реакции образования формальдегида. Исходя из этого, Иост, а позже и Воеводский [7], постулируют следующую схему образования метилового спирта при окислении метана:

$$CH_3O\dot{O} + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_3\dot{O}, \qquad (3)$$

$$CH_3\dot{O} + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + \dot{C}H_3.$$

Таким образом постулируется бимолекулярная реакция метильного перекисного радикала с метаном, аналогичная реакции (1), но приводящая к образованию метилового спирта.

К сожалению специальных исследований, четко подтверждающих или опровергающих данную гипотезу, не проводилось, и не установлено, каков истинный механизм образования метилового спирта, какова роль элементарной реакции, приводящей к образованию метилового спирта в общей схеме окисления метана. Выполненные кинетические исследования посвящены в основном установлению роли метилового спирта, как промежуточного продукта, в процессе вырожденного разветвления [4, 8].

Согласно изложенному, если постулированная Иостом и Воеводским реакция (3) на самом деле протекает, она должна конкурировать с реакцией (1). Однако реакция (1) в свою очередь конкурирует с реакцией (2). В связи с этим интересно сопоставить данные по конкуренции реакций (1) и (2) с экспериментальными данными по накоплению метилового спирта и формальдегида при высокотемпературном окислении метана и, тем самым, судить о возможной конкуренции гипотетической реакции (3) с реакцией (1). В работе [4], где изучалась кинетика накопления формальдегида и метилового спирта при инициированном окислении метана в струевых условиях при $T=650°C$ и содержании метана 25% в исходной смеси (опыты проводились при атмосферном давлении), в продуктах реакции формальдегида обнаруживается в 10 раз больше чем метилового спирта. Поскольку данных по накоплению гидроперекиси в указанной работе нет, интересно оценить, во сколько раз в этих условиях количество формальдегида должно превосходить количество гидроперекиси метила. Отношение скоростей образования этих продуктов выразится следующим уравнением:

$$\frac{W_{(2)}}{W_{(1)}} = \frac{K_2(CH_3O\dot{O})}{K_1(CH_3O\dot{O})(CH_4)} = \frac{K_2}{K_1}\frac{1}{(CH_4)}.$$

$\frac{K_2}{K_1}$, определенное при фотохимическом окислении метана [9], составляет $2{,}5\cdot10^{22}e^{-\frac{8500}{RT}}$.

Отсюда, при указанных выше условиях $\frac{W_{(2)}}{W_{(1)}} \approx 125$, т. е. в продуктах реакции формальдегида должно быть в 125 раз больше, чем гидроперекиси метила. Поскольку в этих условиях формальдегида образуется всего в 10 раз больше метилового спирта, то отсюда гипотетическая реакция (3) должна протекать в $\approx 12{,}5$ раз быстрее реакции (1). Если эту разницу в скоростях реакций (1) и (3) приписать энергиям активации, то окажется, что $E_1 - E_3 \approx 4$ ккак/моль. Конечно, могут отличаться и предэкспоненциальные множители констант скоростей указанных реакций.

Таким образом, исходя из приведенной оценки, можно заключить, что если бимолекулярная реакция метильного перекисного радикала с метаном может приводить и к образованию метилового спирта, то при низких температурах, наряду с гидроперекисью метила, должен обнаруживаться метиловый спирт, по крайней мере, в соизмеримых количествах.

Представляется интересным, с этой точки зрения, исследование фотохимической реакции окисления метана.

Следует отметить, что при фотохимической генерации метильных радикалов в присутствии кислорода и доноров водорода в продуктах реакции обнаруживается метиловый спирт [10]. Этот факт также говорит о возможности образования метилового спирта при фотохимическом окислении метана.

## Экспериментальная часть

Опыты проводились на фотохимической вакуумной струевой установке, подобной описанной ранее [11]. Источник света — ртутно-кварцевая лампа ПРК-2, помещалась внутри реактора, состоящего из цилиндрических кварцевых трубок, связанных между собой коаксиально. Конструкция такого реактора подробно описана в работе [9].

С целью исключения вторичных процессов, опыты проводились при малых временах контакта, исчислявшихся секундами. Продукты реакции по ходу процесса вымораживались в стеклянных ловушках, погруженных в жидкий азот. Для накопления продуктов реакции в больших количествах в отдельных опытах к установке (после ловушек, погруженных в этом случае в охладительную смесь с температурой —104°С) подключался стеклянный циркуляционный насос с магнитным приводом. Таким образом, осуществлялось многократное

прохождение смеси через реактор и тем самым обеспечивалось непрерывное облучение реагирующей смеси в струевых условиях в течение долгого времени (время контакта в этих условиях не контролировалось). Опыты проводились при $T = 250°C$. Кислород в реагирующей смеси во всех случаях составлял 10%. Гидроперекись метила в продуктах реакции определялась йодометрически, а формальдегид — колориметрически, с использованием хромотроповой кислоты [9].

Для установления наличия метилового спирта в продуктах реакции применялись инфракрасная спектроскопия и газожидкостная хроматография. Систематические анализы на метиловый спирт производились хроматографически, на хроматографе ХЛ-3. Колонка была заполнена триэтиленгликолем. Температура колонки 84°С, а температура испарителя 200°С. Скорость потока газа-носителя (гелия) поддерживалась постоянной и равнялась 6,9 *л*/час, при давлении на входе в колонку 1,5 *кг/см*$^2$. Конденсат, полученный в опытах, вводился в колонку хроматографа в виде водных растворов.

## Результаты и их обсуждение

Для установления наличия метилового спирта в продуктах реакции методом инфракрасной спектроскопии реагирующая смесь при давлении 100 *мм* рт. ст. в циркуляционных условиях в течение 8 часов подвергалась облучению. Вымороженные продукты реакции в вакууме испарялись в заранее эвакуированную кювету спектрофотометра ИКС-14. На рисунке 1 приводится спектрограмма продуктов реакции (а), полученная в характерной области полос поглощения деформационных и валентных колебаний О—Н и С—О связей в молекулах первичных спиртов [12]. Для сравнения снят также спектр паров чистого метилового спирта, не содержащих других примесей (б). Как видно из сопоставления приведенных спектрограмм, характерные полосы поглощения в обоих случаях совпадают. Добавление паров спирта непосредственно к продуктам реакции привело только к увеличению интенсивностей полос поглощения. Данные представлены на рисунке 2.

Ввиду наличия в продуктах реакции молекул гидроперекиси метила, которые также содержат О—Н и С—О связи, можно предположить, что в приведенных спектрограммах могло иметь место наложение полос поглощения. Поэтому строгим доказательством присутствия метилового спирта в продуктах реакции служит хроматографический анализ.

Опыты в дальнейшем проводились в струевых условиях (не в циркуляционных) при давлении реагирующей смеси в 50 *мм* рт. ст.

Для сопоставления, на рисунке 3 приводятся хроматограммы метилового спирта, полученные при вводе в колонку водных растворов чистого спирта (1), конденсата, полученного в спирте, и того же конденсата, в котором гидроперекись метила разлагалась с помощью

$MnO_2$ (3). Как видно из сопоставления хроматограмм (2) и (3), разложение гидроперекиси метила привело только к увеличению количества метилового спирта (известно, что $MnO_2$ разлагает гидроперекись метила до метилового спирта и формальдегида [13]).

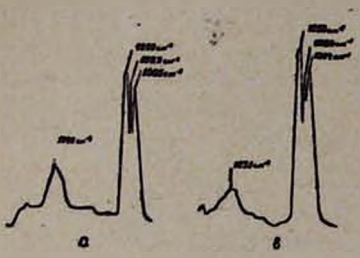


Рис. 1. Спектрограмма метилового спирта, полученная на ИКС-14. а) в продуктах реакции, б) чистого метилового спирта.

Рис. 2. Спектрограмма метилового спирта, полученная на ИКС-14. а) в продуктах реакции; б) в продуктах реакции с добавкой чистого метилового спирта.

Таким образом, совокупность полученных данных говорит о том, что при фотохимическом окислении метана в продуктах реакции, наряду с гидроперекисью метила и формальдегидом, обнаруживается и метиловый спирт.

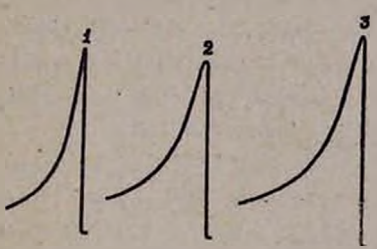


Рис. 3. Хроматограммы метилового спирта. *1* — чистого; *2* — полученного в опыте; *3* — после разложения гидроперекиси метила (в этом случае пробы взято вдвое меньше).

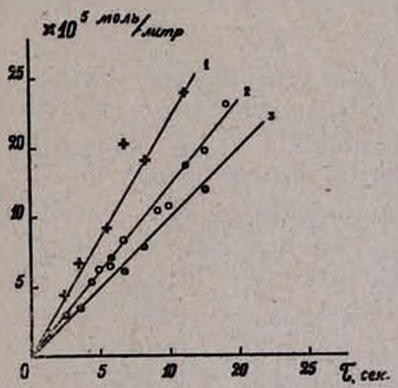


Рис. 4. Кинетика накопления продуктов реакции. *1* — метилового спирта; *2* — гидроперекиси метила; *3* — формальдегида.

На рисунке 4 представлены данные по кинетике накопления метилового спирта (1), гидроперекиси метила (2) и формальдегида (3). Как видно, выход всех трех продуктов линейно возрастает с увеличением времени контакта. Наблюдаемая кинетика накопления гидро-

перекиси метила и формальдегида хорошо согласуется с существующими данными [2, 9].

Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что все три продукта образуются одновременно, по независимым путям.

Таким образом, при фотохимическом окислении метана параллельно с гидроперекисью метила и формальдегидом в значительном количестве образуется метиловый спирт. Для того, чтобы установить какая именно реакция приводит к образованию метилового спирта необходимы подробные кинетические исследования. Такие исследования нами начаты. По предварительным данным оказалось, что метиловый спирт образуется и при комнатной температуре; кроме того, выход его с увеличением температуры возрастает вплоть до 300°С.

В заключение выражаем свою благодарность А. Мушегяну за помощь при проведении спектрального анализа.

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 12 VII 1966

## МЕԹԱՆԻ՝ ԱՆԴԻԿԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐՈՎ ՋԳԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԱԼԿՈՀՈԼԻ ԳՈՅԱՑՈՒՄ

Մ. Դ. Մուսերիձե, Ա. Հ. Մանթաշյան և Ա. Ռ. Նալբանդյան

### Ա մ փ ո փ ո ւ մ

*Համաձայն ածխաջրածինների օքսիդացման շղթայական սխեմայի, մեթանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման գլխավոր միջանկյալ պրոդուկտներ պետք է հանդիսանան մեթիլի հիդրոպերօքսիդը և ֆորմալդեհիդը (որոնք և իրականում գոյանում են)։ Միաժամանակ հայտնի է, որ մեթանի ջերմային օքսիդացման ընթացքում (400°-ից բարձր ջերմաստիճաններում) գլխավոր միջանկյալ պրոդուկտ ֆորմալդեհիդի հետ միասին նկատելի քանակներով առաջանում է նաև մեթիլային ալկոհոլ (որը իրոք առաջանում է)։*

*Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ մեթանի՝ անդիկի գոլորշիներով ղգալունացված ֆոտոքիմիական օքսիդացման ընթացքում մեթիլի հիդրոպերօքսիդի և ֆորմալդեհիդի հետ միասին գոյանում է նաև մեթիլային ալկոհոլ։ Փորձերը կատարված են $T=250$°C, $P=50$ մմ Hg ($CH_4$—45 մմ Hg, $O_2$—5 մմ Hg) պայմաններում։*

*Ուսումնասիրել ենք պրոդուկտների կուտակման կինետիկան շղթային պայմաններում։ Ստացված տվյալներից հետևում է, որ մեթիլային ալկոհոլը գոյանում է անկախ ճանապարհներով մեթիլի հիդրոպերօքսիդի և ֆորմալդեհիդի հետ միաժամանակ։ Պարզելու համար, թե ինչպիսի ռեակցիայի հետևանքով է առաջանում ալկոհոլը, անհրաժեշտ են մանրամասն կինետիկական հետազոտություններ։*

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, Москва, 1958; *В. Я. Штерн*, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, АН СССР, Москва, 1960; *Н. В. Фок, А. Б. Налбандян*, Сборник, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, АН СССР, Москва, 1955.
2. *А. А. Манташян*, Кандидатская диссертация, ИХФ, АН СССР, Москва, 1962.
3. *D. M. Newitt, A. E. Haffner*, Proc. Roy. Soc., A, 134, 591 (1932). *Л. В. Кармилова*, Кандидатская диссертация, ИХФ, АН СССР, Москва, 1954.
4. *Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян*, ЖФХ 30, 798 (1956).
5. *D. M. Newitt, P. Sregо*, Proc. Roy. Soc., A, 154, 329 (1936); *D. M. Newitt, J. B. Gardner*, Proc. Roy. Soc., A, 147, 555 (1934).
6. *W. Jost*, Z. Elektrochem., 41, 232 (1935); *В. Иост*, Взрыв и горение в газах, ИЛ, Москва, 1952.
7. *В. В. Воеводский*, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1954.
8. *Н. С. Ениколопян*, Докторская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1959.
9. *А. А. Манташян, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 158, 1961.
10. *M. Barber, J. Farren, J. W. Linnet*, Proc. Roy. Soc., 274, 306 (1963).
11. *А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 517 (1961).
12. *Л. Беллами*, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, Москва, 1957.
13. *Э. Дж. Э. Хавкинс*, Органические перекиси, „Химия", Москва—Ленинград (1964).