

УДК 541.127+542.943+547.211+547.261

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ
МЕТИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ,
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ ПАРАМИ РТУТИ
ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА

М. Д. МУСЕРИДЗЕ, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Изучены кинетические закономерности накопления метилового спирта в фотохимической, сенсibilизированной парами ртути реакции окисления метана при температуре 239°C. Установлено, что скорость накопления спирта при малых временах контакта ($t_k < 2$ сек) зависит, а при больших ($t_k > 7$ сек) не зависит от концентрации кислорода. Установлено также, что зависимость скорости накопления спирта от концентрации метана меняется при изменении времени контакта. Кинетика накопления спирта, полученная при малых содержаниях кислорода, не является прямой.

Полученные данные не согласуются с существующими представлениями о стационарном протекании процесса фотохимического окисления метана.

В предыдущем исследовании было показано [1], что при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути окислении метана параллельно с гидроперекисью метила и формальдегидом в значительных количествах образуется метиловый спирт.

В настоящей работе изучались кинетические закономерности накопления метилового спирта. Методика эксперимента аналогична примененной в работе [1]. Опыты проводились в струевых условиях при температуре 239° и общем давлении реагирующей смеси 50 мм рт. ст. Перекиси определялись йодометрически, метиловый спирт—хроматографически (режим работы и характеристика колонки приведены в работе [1]).

Результаты опытов и их обсуждение

Для проведения количественного хроматографического анализа метилового спирта изучалась возможность распада гидроперекиси метила в метиловый спирт в хроматографическом режиме*. С этой целью была синтезирована гидроперекись метила по методике [2].

На рисунке 1 представлена хроматограмма водного раствора, синтезированной гидроперекиси метила. Концентрация перекиси специально была взята больше (примерно в 2,5 раза), чем обычно бы-

* При хроматографическом анализе метилового спирта в колонку хроматографа вводились водные растворы продуктов реакции, в которых, наряду с метиловым спиртом, содержатся гидроперекись метила и формальдегид.

вает в анализируемых водных растворах конденсата продуктов реакции.

На рисунке 2 представлена одна из хроматограмм водного раствора продуктов реакции. Пики под номером (1) на обеих хроматограммах соответствуют формальдегиду, в чем убедились вводом в колонку хроматографа водного раствора формальдегида. Таким же образом показано, что пики (5) соответствуют метиловому спирту. Из сопоставления следует, что пики (2), (3) и (4) на обеих хроматограммах соответствуют каким-то продуктам разложения гидроперекиси метила. На основании полученных данных была сделана оценка, согласно которой только 3% общего количества детектируемого метилового спирта образуется за счет распада гидроперекиси метила в хроматографическом режиме. Эта доля метилового спирта незначительна по сравнению с образующейся в реакции и, следовательно, ею можно пренебречь.

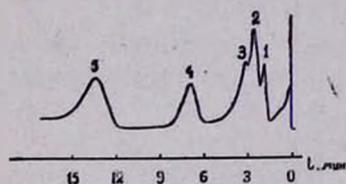


Рис. 1. Хроматограмма водного раствора синтезированной гидроперекиси метила; (1) — формальдегид, (2), (3), (4) — другие продукты распада гидроперекиси, (5) — метиловый спирт.

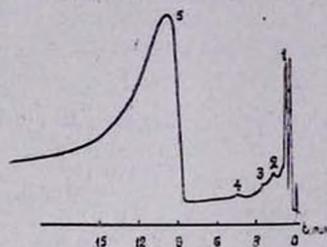


Рис. 2. Хроматограмма водного раствора конденсата реакции. (1) — формальдегид, (2), (3), (4) — продукты распада гидроперекиси, (5) — метиловый спирт.

Известно [3], что скорости накопления промежуточных продуктов при фотохимическом окислении парафиновых углеводородов и, в частности, метана не зависят от концентрации кислорода. Эти данные хорошо согласуются с выражениями для скоростей накопления промежуточных продуктов, полученных на основании принятой в настоящее время цепной схемы окисления парафиновых углеводородов, согласно которой образование всех промежуточных продуктов объясняется элементарными реакциями с участием перекисных радикалов типа RO_2 (где R — алкильный радикал).

На рисунке 3 представлена полученная в наших опытах зависимость скорости накопления метилового спирта от концентрации кислорода при различных временах t_k пребывания реагирующей смеси в зоне облучения. Во всех опытах давление смеси сохранялось постоянным — равным 50 мм рт. ст. Менялось только давление кислорода заменой части его на азот. Как видно из данных, полученных при времени $t_k = 2$ сек, с увеличением давления кислорода в реагирующей смеси скорость накопления метилового спирта

сначала растет, доходит до максимума, затем падает. Падение скорости реакции при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути окислении углеводородов при повышении содержания кислорода в реагирующей смеси обычно связано с увеличением скорости реакции молекул кислорода с возбужденными атомами ртути [3]. Наблюдаемое же в начале явление увеличения скорости накопления промежуточного продукта (метилового спирта) с повышением концентрации кислорода является новым и неожиданным. Еще более неожиданным является изменение скорости накопления спирта в зависимости от времени контакта. Так, измеренное значение скорости накопления метилового спирта при давлении кислорода в реагирующей смеси в 1 мм рт. ст. при $t_k = 5,6$ сек оказалось почти вдвое больше значения, полученного при $t_k = 2$ сек. А опыты, проведенные при $t_k = 8$ сек показали, что в этих условиях скорость накопления метилового спирта не зависит от концентрации кислорода.

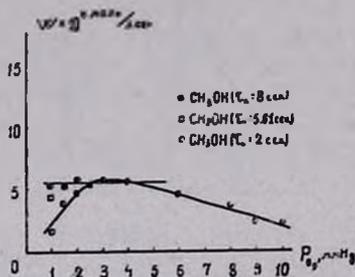


Рис. 3. Зависимость скорости накопления метилового спирта от концентрации кислорода при $T=239^\circ$ и постоянном давлении метана, равном 40 мм рт. ст.

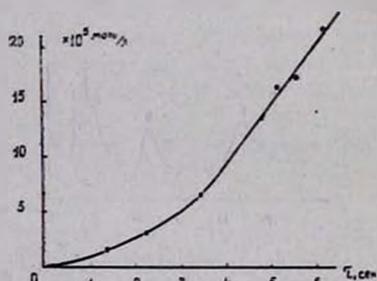


Рис. 4. Кинетическая кривая накопления метилового спирта, полученная при $T=250^\circ$ и составе реагирующей смеси: $(\text{CH}_4) - 45$ мм рт. ст.; $(\text{O}_2) - 1$ мм рт. ст. и $(\text{N}_2) - 4$ мм рт. ст.

Таким образом, из полученных данных следует, что скорость накопления метилового спирта на самых начальных стадиях превращения является функцией времени. Интересно отметить, что при фотохимическом окислении бензола в газовой фазе скорость накопления промежуточного продукта — фенола также зависит от концентрации кислорода и также увеличивается с увеличением времени контакта [4].

Было интересно изучить кинетику накопления метилового спирта при малых содержаниях кислорода в реагирующей смеси. На рисунке 4 приводится кривая накопления метилового спирта в зависимости от t_k при давлении кислорода в исходной смеси, равном 1 мм рт. ст. В отличие от кинетической кривой, приведенной в работе [1], где точки хорошо ложились на прямую, исходящую из начала координат, в данном случае точки не ложатся на прямую. Однако, из полученной зависимости видно, что при относительно высоких временах контакта наблюдается линейная зависимость между выходом спирта и

временем контакта. Из этих данных следует, что скорость накопления метилового спирта во времени меняется: сначала растет—доходит до предельного значения (криволинейный участок на кинетической кривой), а затем остается постоянной (прямолинейный участок на кинетической кривой). Зависимость скорости накопления метилового спирта от времени контакта, полученная из кинетических данных (рис. 4), приводится на рисунке 5.

Известно, что при фотохимическом окислении метана скорость накопления формальдегида от концентрации метана не зависит, скорость же накопления гидроперекиси метила растет с увеличением концентрации метана и затем остается неизменной при дальнейшем увеличении его концентрации. Эта зависимость описывается уравнением вида $W = \frac{A(CH_4)}{B + C(CH_4)}$, где

W — скорость накопления гидроперекиси, A, B, C — постоянные, (CH_4) — концентрация метана [3].

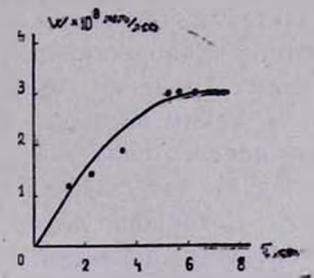


Рис. 5. Зависимость скорости накопления метилового спирта от времени, построенная на основании данных рис. 4.

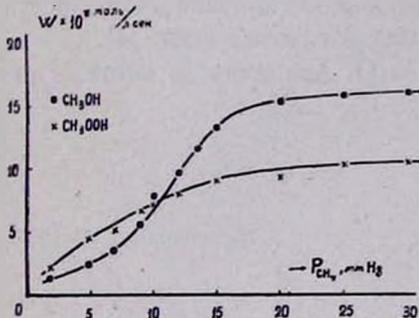


Рис. 6. Зависимость скорости накопления промежуточных продуктов от концентрации метана, полученная при $T=230^\circ$ и постоянном давлении кислорода в 5 мм рт. ст. и общем давлении 50 мм рт. ст. X — гидроперекись метила, ● — метиловый спирт.

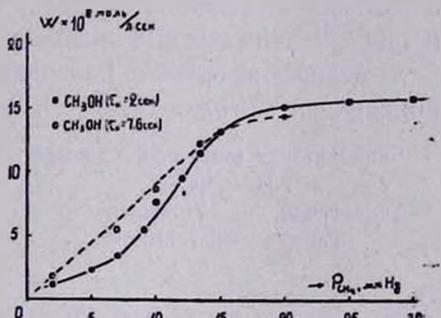


Рис. 7. Зависимость скорости накопления метилового спирта от концентрации метана, полученная при различных временах контакта: ● — $\tau_k = 2$ сек; ○ — $\tau_k = 7,6$ сек, $T = 239^\circ$, постоянном давлении кислорода в 5 мм рт. ст. и общем давлении в 50 мм рт. ст.

На рисунке 6 приводится полученная нами зависимость скорости накопления гидроперекиси метила, которая действительно подчиняется приведенному уравнению. На этом же рисунке, для сравнения приведена зависимость скорости накопления метилового спирта, полученная при времени контакта $t_k = 2$ сек. Оказалось, что зависимость скорости накопления метилового спирта от концентрации метана изменяется с изменением времени контакта. Лишь при больших временах контакта для скорости накопления метилового спирта наблю-

дается зависимость, которая также описывается приведенным выше уравнением.

На рисунке 7 для сопоставления приводятся две зависимости скорости накопления метилового спирта от концентрации метана, полученные при малых ($t_k = 2$ сек) и больших ($t_k = 7,6$ сек) временах контакта. Как видно из рисунка, четко выраженная S-образная зависимость скорости накопления метилового спирта, наблюдаемая при малых временах контакта, исчезает с увеличением t_k .

Таким образом, из данных по зависимости скорости накопления метилового спирта от концентрации метана в исходной смеси также следует, что скорость накопления спирта является функцией времени.

Совокупность полученных данных необычна и не находится в согласии с принятой схемой фотохимического окисления углеводов, включающей в себя стационарно развивающиеся во времени цепи. Понять и объяснить их в рамках стационарно протекающих процессов, по крайней мере для начальных стадий процессов (при малых временах контакта) и малых содержаниях кислорода в реагирующей смеси, трудно. Складывается впечатление, что процесс вначале протекает нестационарно, а затем только (спустя некоторое время) переходит в стационарный режим. Поставленный вопрос заслуживает внимания, тем более, что аналогичное явление наблюдается и при фотохимическом окислении бензола в газовой фазе [4].

Авторы выражают благодарность А. О. Аракелян за синтез гидроперекиси метила.

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Тбилисский Гос. Университет,
кафедра физ. химии

Поступило 8 IV 1967

ՄԵԹԱՆԻ ՍՆԴԻԿԻ ԳՈՂՈՐՇԻՆԵՐՈՎ ՋԳԱՅՈՒՆԱՅՐԱԾ ՖՈՏՈՔՍԻԴԱՅՄԱՆ
ՕՒՄԱՆԱԿ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ԿՈՆՏԱԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Դ. ՄՈՒՍԵՐԻԶԵ, Ա. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ.

Ուսումնասիրվել են սնդիկի ատոմներով զգայունացրած, 239°C շերմաստիճանում մեթանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայի ընթացքում առաջացած մեթիլային սպիրտի կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները: Փորձերը կատարվել են շիթային պլամաններում, ռեակցիայի մեջ մտնող խառնուրդի՝ 50 մմ սնդիկի սլան ընդհանուր ճնշման տակ: Մեթիլային սպիրտը որոշվել է քրոմատոգրաֆիական եղանակով:

Հաստատվել է, որ սպիրտի կուտակման արագությունը կարճատև կոնտակտի դեպքում ($t_{կոն.} \leq 2$ վրկ.) կախված է: իսկ ավելի երկարատև կոնտակտի դեպքում ($t_{կոն.} > 7$ վրկ.) չի կախված թթվածնի կոնցենտրացիայից:

Հաստատվել է նաև, որ սպիրտի կուտակման արագութիւնը, կախված մեթանի կոնցենտրացիայից, փոփոխվում է կոնտակտի ժամանակի փոփոխման հետ միասին:

Սպիրտի կուտակման կինետիկական կորը թթվածնի փոքր պարունակութիւնների ($P_{O_2} = 1$ մմ սնդիկի սյան) դեպքում ուղղագծային է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 821 (1966).
2. А. Rieche, F. Hlts, Ber., 62, 2468 (1929).
3. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Сборник, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, АН СССР, 219 (1955); В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, АН СССР, Москва (1960); Н. В. Фок, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР (1954); А. А. Манташян, Кандидатская диссертация, Москва ИХФ АН СССР, (1962).
4. О. М. Ниазян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж. 20, 671 (1967).
Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж. 20, 962 (1967).