

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ РАДИКАЛОВ. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ХЛОРОМ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА

М. А. БЕЙБУТЯН, А. А. МАНТАШЯН, А. С. СААКЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 XII 1971

Показано, что при фотохимическом сенсibiliзироваии хлором окислении этана, так же как и при сенсibiliзации реакции парами ртути наряду с другими продуктами образуется этиловый спирт.

Установлено, что стационарная концентрация перекисных радикалов в этой реакции зависит от интенсивности света в степени $1/2$. При этом скорость накопления молекулярных продуктов от интенсивности света меняется по линейному закону. На основании полученных данных сделан вывод о том, что образование этилового спирта и остальных промежуточных продуктов реакции связано с взаимодействием перекисных и алкоксильных радикалов между собой.

Рис. 2, библи. ссылок 3.

Недавно методом вымораживания радикалов из зоны газофазной реакции была изучена кинетика накопления радикалов в реакции фотохимического сенсibiliзирования парами ртути окисления метана и этана на начальных стадиях превращения [1]. Полученные в этой работе результаты приводят к выводу, что образование промежуточных продуктов, по крайней мере при низких давлениях и температурах (ниже 260°), вопреки принятым представлениям, может быть связано главным образом с квадратичными реакциями радикалов:

1. $RO_2 + RO_2 \longrightarrow 2RO + O_2$
2. $RO + RO_2 \longrightarrow ROOH + \text{альдегид}$
3. $RO + RO \longrightarrow ROH + \text{альдегид}$.

В настоящем сообщении приводятся результаты сенсibiliзации фотохимической реакции окисления этана молекулярным хлором. Целесообразность постановки данного исследования продиктована необходимостью установления влияния способа инициирования на образование продуктов реакции и кинетику накопления радикалов.

Опыты проводились на вакуумной струевой установке при $250-260^\circ$. Реактор объемом в 60 см^3 был выполнен в виде трех коаксиально соединенных цилиндрических, оптически прозрачных, кварцевых тру-

бок. Во внутреннюю трубку, отделенную от зоны реакции вакуумной рубашкой, были помещены две последовательно соединенные лампы накаливания общей мощностью в 180 вт. Обогрев осуществлялся с помощью электронагревателя. Изменение интенсивности света достигалось изменением напряжения на клеммах ламп (градуировка с помощью спектрофотометра). Измерение давления в реакторе и в емкостях, содержащих реагирующую смесь производилось с помощью стеклянных мембранных манометров.

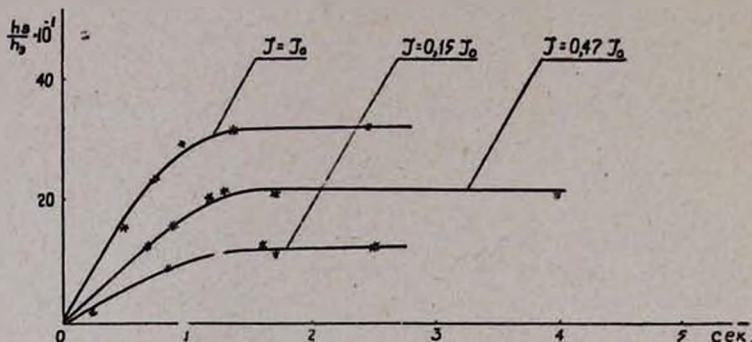


Рис. 1. Кинетика накопления радикалов RO_2 . $T=260^\circ$; $P_p=10$ тор;
 $C_2H_6 : O_2 : Cl_2 = 8,85 : 1 : 0,15$.

Молекулярные продукты реакции определялись следующим образом: спирты и ацетальдегид — хроматографически, формальдегид — фотокolorиметрически, гидроперекись этила — йодометрически [2]. Опыты показали, что как и в случае сенсibilизации парами ртути [2], наряду с другими продуктами реакции в соизмеримых количествах образуется этиловый спирт. На рис. 2 приводится кинетика накопления молекулярных продуктов реакции, полученная при 252° для реагирующей смеси состава: $C_2H_6 : O_2 : Cl_2 = 44,75 : 5 : 0,25$ при общем давлении в 50 тор. Такая же кинетика наблюдается и при других интенсивностях света; согласно экспериментальным данным, изменение интенсивности света в 2 раза приводит к изменению скорости накопления всех промежуточных продуктов во столько же раз. Иначе говоря, как и при сенсibilизации реакции парами ртути, скорости накопления молекулярных продуктов линейно зависят от интенсивности света. Однако в данном случае накопление продуктов с постоянной скоростью происходит в более широком интервале времен из-за того, что вторичные фотохимические реакции распада промежуточных продуктов протекают гораздо медленнее (ввиду отсутствия паров ртути).

Кинетика накопления радикалов изучалась по методике, описанной в [1], при 260° и общем давлении реагирующей смеси в 110 тор. Содержание этана в реагирующей смеси составляло 88,5%, кислорода — 10%, хлора — 1,5%. Из зоны реакции через узкую щель ($d=0,1$ мм) в боковой стенке реактора отсасывалась небольшая доля потока реагирующего га-

за (с помощью вакуум-насоса) и направлялась по кварцевой трубке на охлажденную жидким азотом поверхность, помещенную в резонатор радиоспектрометра ЭПР. С целью улучшения условий стабилизации радикалов к струе газа (после щели) подмешивался углекислый газ-матрица в строго определенном, опытно подбираемом количестве. Вымороженные и накопленные на охлажденной поверхности радикалы регистрировались радиоспектрометром. Оказалось, что в этом случае, как и в условиях работы [1], удается накапливать радикалы в регистрируемых радиоспектрометром ЭПР количествах в течение нескольких минут. Спектры ЭПР этих радикалов идентичны со спектрами перекисных радикалов.

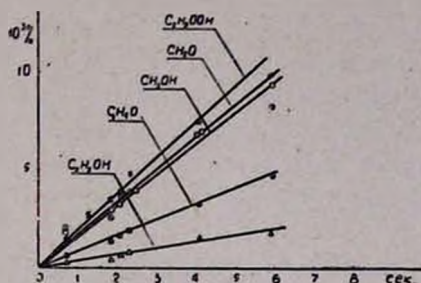


Рис. 2. Кинетика накопления промежуточных продуктов реакции.
 $T = 252^{\circ}$. $P_p = 50$ тор. $C_2H_6 : O_2 : Cl_2 = 45,75 : 5 : 0,25$; $I = 0,47 I_0$.

В отсутствие хлора при облучении реагирующей смеси того же состава, а также в темновых опытах в присутствии хлора, накапливать радикалы не удавалось даже в течение 30 минут. Проверялась возможность образования радикалов в результате непосредственной реакции хлора с кислородом. Оказалось, что облучение хлора в смеси с кислородом и азотом ($N_2 : O_2 : Cl_2 = 8,83 : 1 : 0,17$) при общем давлении в 110 тор действительно приводит к образованию перекисных (очевидно, ClO_2 [3]) радикалов. Однако накапливать радикалы в регистрируемых количествах в этом случае удастся лишь при более длительном проведении опытов. Оценка показала, что радикалы, образовавшиеся в результате непосредственной реакции хлора с кислородом составляют не более 5—7% общего количества радикалов, вымороженных из зоны реакции фотохимического сенсибилизированного хлором окисления этана. На рис. 1 приводится кинетика накопления радикалов при различных интенсивностях света. Точки на кинетических кривых получены в серии опытов, в каждой из которых менялось время контакта в реакторе при постоянном времени накопления радикалов (10 мин.) на охлажденной поверхности. Предварительно было показано, что накопление радикалов на охлажденной поверхности в течение указанного и гораздо большего времени (до 30 мин.) происходит с постоянной скоростью.

Из полученных результатов следует, что концентрация радикалов в зоне реакции возрастает с увеличением времени контакта, достигая предельного значения, и далее не меняется.

Время установления стационарной концентрации сокращается с увеличением интенсивности света по закону $\sqrt{I}$. По такому же закону от интенсивности света меняется стационарная концентрация. Эти результаты, как и аналогичные данные работы [1], говорят о том, что существенную роль в образовании продуктов реакции должны играть вышеприведенные элементарные акты.

Таким образом, исходя из полученных результатов можно заключить, что, независимо от способа сенсибилизации при низких температурах и давлениях, промежуточные продукты реакции фотохимического окисления этана образуются в результате квадратичного взаимодействия перекисных и алкоксильных радикалов.

Факт линейного накопления молекулярных продуктов в широкой области изменения времени контакта, включая и то время, когда стационарная концентрация радикалов не установилась, по-видимому, связан с тем, что последние продолжают реагировать даже после зоны облучения по реакциям 1,2,3. В результате этого во всех случаях наблюдается образование продуктов в количествах, равных количеству первоначально созданных активных центров.

ԳԱԶԱՅԱԶ ՌԵԱԿՏԻՆԵՐԻ ԿՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ:
ՔԼՈՐՈՎ ԶԳԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ԷԹԱՆԻ ՅՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕԲՍԵՐՎԱՑՈՒՄ

Մ. Հ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ա. Ս. ՍԱԶԱԿՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ էթանի՝ քլորով զգայունացված ֆոտոքիմիական օքսիդացման ժամանակ, ինչպես սնդիկի գոլորշիներով ֆոտոզգայունացման դեպքում, այլ արգասիքներին զուգընթաց առաջանում է էթիլային սպիրտ:

Հաստատված է, որ ռեակցիայում ստացված գերօքսիդային ռադիկալների հաստատուն կոնցենտրացիաները կախված են լույսի ինտենսիվության $1/2$ աստիճանից, մինչդեռ մոլեկուլային արգասիքների կուտակման առավելագույն արագությունները՝ լույսի ինտենսիվությունից փոխվում են գծային օրենքով:

Ստացված տվյալներից եզրակացված է, որ էթիլային սպիրտի և այլ միջանկյալ արգասիքների առաջացումը կապված է գերօքսիդային և ալկօքսիլային ռադիկալների փոխազդման հետ:

STUDY OF GAS PHASE REACTION OF ETHANE OXIDATION IN THE PRESENCE OF PHOTOCHEMICALLY SENSIBILIZED CHLORINE BY RADICAL FREEZING METHOD

M. H. BEYBOUTIAN, A. H. MANTASHIAN, A. S. SAHAKIAN and
A. B. NALBANDIAN

It has been shown that during photochemical sensibilisation by chlorine or by mercury vapors oxydation of ethane, among other pro-

ducts, leads to the formation of ethyl alcohol. It is concluded that products are formed by the interaction of peroxide and alkoxy free radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 1, 120 (1972).
2. М. А. Бейбутян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 23, 8 (1970).
3. П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, Изд. «Мир», М., 1970.