

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.13

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕТИЛПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

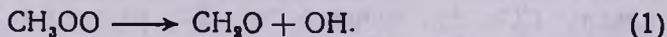
Поступило 3 XII 1974

Методом вымораживания радикалов изучено поведение метилперекисных радикалов в реакторах, обработанных различными веществами. Показано, что при обработке поверхности реактора и насадки борной кислотой радикалы CH_3OO не расходуются в широком температурном интервале (до 400°C). Заметный расход радикалов наблюдается на необработанных поверхностях и поверхностях, покрытых KCl . На основании полученных данных сделан вывод, что радикалы CH_3OO обладают высокой устойчивостью и в основном вступают в гетерогенные реакции гибели.

Рис. 3, библи. ссылок 7.

Несмотря на то, что представления об изомеризации и распаде алкилперекисных радикалов в процессах газофазного окисления углеводов получили широкое распространение [1,2], до сих пор нет прямых экспериментальных данных об этом элементарном акте. Обнаружение алкилперекисных радикалов и изучение реакций этих частиц возможно путем вымораживания и накопления радикалов из зоны газофазной реакции на охлажденных поверхностях [3,4].

В настоящей работе сделана попытка изучить превращения наиболее простого—метилперекисного радикала. Согласно существующим представлениям, радикалы CH_3OO изомеризуются и распадаются на формальдегид и гидроксильный радикал:



При температуре жидкого азота радикалы OH в отличие от метилперекисных не вымораживаются. Поэтому, если на охлажденную поверхность направлять газовую смесь, содержащую CH_3OO радикалы и продукты изомеризации и распада их, то из парамагнитных частиц должны накапливаться только метилперекисные радикалы. Следовательно, пропуская газовую смесь, содержащую метилперекисные радикалы, через нагретую зону и накапливая их в узле вымораживания, можно определить долю распавшихся по реакции (1) радикалов при различных температурах. При этом должны быть подобраны условия, исключающие

протекание вторичных реакций, в частности реакций, приводящих к восстановлению перекисных радикалов.

Опыты проводились на струевой установке, соединенной с радиоспектрометром ЭПР (рис. 1). Метилперекисные радикалы получались путем фотораспада метана в присутствии кислорода. Возникающие при этом алкильные радикалы, как было показано в [3,4], быстро реагируют с кислородом, переходя в соответствующие перекисные радикалы:

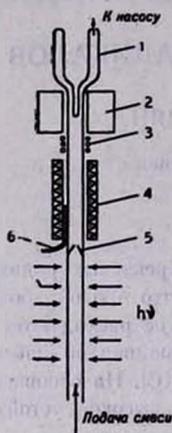
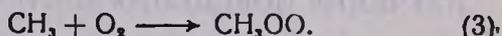
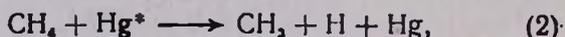


Рис. 1. Схема установки для определения вероятности гибели радикалов CH_3OO на различных поверхностях. 1 — узел вымораживания, охлаждаемый жидким азотом, 2 — резонатор, 3 — металлический змеевиковый холодильник, 4 — электрическая печь, 5 — диафрагма, 6 — термопара.

Смесь метана с кислородом, 10-кратно разбавленная углекислым газом, служащим матрицей для вымораживания радикалов, предварительно насыщалась парами ртути — сенсibilизатором, и пропусклась через оптически прозрачную трубку, облучаемую сбоку ртутно-кварцевой лампой ПРК-7. Газовый поток, содержащий радикалы CH_3OO , проходил через диафрагму с узкой щелью ($\sim 0,1$ мм) в зону, подогреваемую электропечью, а затем в узел вымораживания, помещенный в резонатор радиоспектрометра ЭПР. Зона подогрева с целью увеличения S/V заполнялась насадкой — молибденовыми шариками $d \approx 0,5$ см (60 шт.). Свободный объем реактора составлял 7 см³. Возникающие при фотораспаде метана атомы водорода в реакции (2) через диафрагму не проходили, погибая на поверхности щели. В противном случае они могли прийти до узла вымораживания и на охлажденной поверхности образовать радикалы HO_2 . Эти вопросы подробно изучены в [5].

В настоящей работе для подбора диаметра щели предварительно изучалась реакция сенсibilизированного ртутью фотораспада водорода в присутствии кислорода. Опыты показывают, что при давлениях водород-кислородной смеси (9:1) ниже 1 тор в течение длительного времени облучения (1 час и более) при диаметре щели $\approx 0,1$ мм радикалы HO_2 не накапливаются, в то время как в отсутствие диафрагмы в течение нескольких минут на охлажденной поверхности накапливаются радикалы HO_2 (рис. 2а). Исходя из этих данных, генерация алкилперекисных радикалов проводилась при давлениях метан-кислородной смеси (9:1) в $0,3$ тор и ниже. При таких давлениях атомы водорода, возникающие

в результате распада метана, должны быть в еще меньших количествах, чем в реакции фотолиза водорода.

Кроме того, поперечник тушения возбужденных атомов ртути у молекул водорода на несколько порядков выше, чем у метана, что подавню исключает образование радикалов HO_2 . Как показали опыты, в подобранных условиях алкилперекисные радикалы накапливаются в течение 10—15 мин. Спектр ЭПР вымороженных радикалов представлен на рис. 2в (с диафрагмой). Здесь же приводится спектр ЭПР радикалов, вымороженных в отсутствие диафрагмы со щелью, т. е. в условиях, не исключающих образования радикалов HO_2 (рис. 2б).

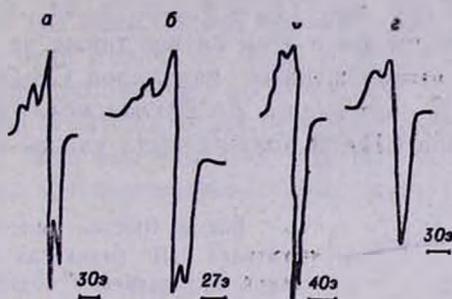
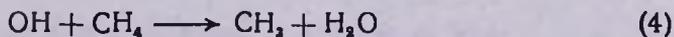


Рис. 2. Спектры ЭПР вымороженных радикалов: а -- радикалов HO_2 , б -- суммарный спектр радикалов CH_3OO и HO_2 , в -- спектр радикалов CH_3OO , г -- спектр радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}$.

Приведенные спектры отличаются как по числу линий, так и по ширине расщеплений. Во втором случае, хотя и накапливалась смесь радикалов, тем не менее спектр ЭПР вымороженных радикалов похож на спектр радикалов HO_2 . Это говорит о том, что чувствительность к радикалам HO_2 большая. На рис. 2 г для сравнения приводится также спектр радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}$, полученный при облучении этан-кислородной смеси в условиях, исключающих образование радикалов HO_2 . По структуре он отличается от спектра как HO_2 , так и CH_3OO .

Результаты экспериментов по вымораживанию метилперекисных радикалов при различных температурах в зоне подогрева, постоянной скорости их генерации и постоянном времени накопления в каждом опыте приводятся на рис. 3 (кр. 2). Как видно из рис. 3, количество радикалов при прохождении через подогретую до 400° зону, обработанную борной кислотой, практически не меняется. Небольшое уменьшение наблюдается при $T \geq 400^\circ\text{C}$. Оценка показывает, что вероятность восстановления CH_3OO радикала за счет реакции радикалов OH , которые должны возникать в реакции (1) с метаном, мала:



Для энергии активации реакции (4) приводятся разные значения от 5 до 9 ккал/моль, а для предэкспоненциального множителя константы скорости $\sim 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [6]. Оценка показывает, что время элементарного акта (4) $\Delta\tau$ при $T=500^\circ\text{K}$, если принять энергию активации равной 5 ккал/моль, составляет $\sim 0,0033 \text{ сек}$ ($P_{\text{CH}_3} = 0,27 \text{ тор}$), а при $E = 8 \text{ ккал/моль}$ $\Delta\tau \sim 0,1 \text{ сек}$, в то время как время контакта не превышает $\sim 0,02 \text{ сек}$. При облучении более разбавленной смеси ($P_{\text{CH}_3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ тор}$) время накопления радикалов до регистрируемых количеств возрастает до 3 час. В этих условиях, также исключающих образование радикалов HO_2 , $\Delta\tau$ реакции (4) возрастает до 3,3 сек при $E_4 = 5 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta\tau \sim 100 \text{ сек}$ при $E_4 = 8 \text{ ккал/моль}$. Опыты показывают, что изменение температуры в этом случае также не приводит к уменьшению количества вымороженных радикалов CH_3OO (рис. 3, кр. 1). Если бы реакция (1) протекала с $E \approx 20 \text{ ккал/моль}$ [1], то при 200° концентрация радикалов CH_3OO должна была упасть в сотни раз.

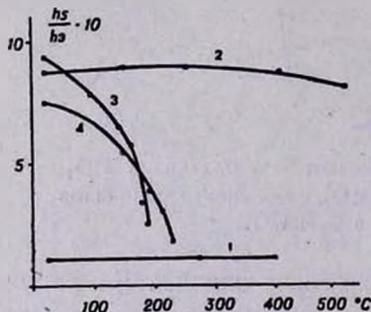
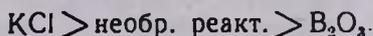


Рис. 3. Кривые изменения интенсивности сигнала ЭПР радикалов CH_3OO от температуры на различных поверхностях, обработанных: 1 — борной кислотой при $P_{\text{CH}_3} = 3 \cdot 10^{-4}$, 2 — борной кислотой при $P_{\text{CH}_3} = 0,27$, 3 — KCl при $P_{\text{CH}_3} = 0,17$, 4 — в необработанном реакторе при $P_{\text{CH}_3} = 0,27 \text{ тор}$.

Изменение концентрации радикалов CH_3OO наблюдается, когда стенки трубки и насадка в зоне подогрева покрыты KCl (рис. 3, кр. 3) и в случае, когда реактор и насадка специально не обрабатывались (рис. 3, кр. 4). Аналогично [7], наблюдалось уменьшение концентрации радикалов HO_2 при прохождении их через реактор с насадкой, обработанной различными веществами. Когда стенки трубки и насадка обработаны (рис. 3, кр. 4). Аналогично [7], наблюдалось уменьшение концентрации радикалов CH_3OO с повышением температуры не наблюдалось. Из полученных результатов можно заключить, что радикалы CH_3OO обладают высокой устойчивостью и, скорее всего, погибают гетерогенно. Изученные поверхности по активности можно расположить в следующий ряд:



ՄԵԹՈԴՊԵՐՈՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՎԱՐՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Ս. ՍԱԶՈՒՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ Է Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ռադիկալների ստացման մեթոդով ուսումնասիրվել է մեթիլպերօքսիդային ռադիկալների վարքը տարբեր նյութերով մշակված ռեակտորներում:

Ցույց է տրված, որ լալն շերմաստիճանային տիրույթում (մինչև 400°C) մեթիլպերօքսիդային ռադիկալները չեն ծախսվում, երբ ռեակտորը և կրողը մշակված են բորաթթվով, Ռադիկալների նկատելի ծախս դիտվում է շմակված և KCl-ով մշակված ռեակտորներում: Ստացված արդյունքների հիման վրա եզրակացվել է, որ CH_3OO ռադիկալները կայուն են և ոչնչանում են պլազմային հետերոգեն կերպով:

STUDIES OF METHYLPEROXIDE RADICALS

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

By radical freezing method the behaviour of methylperoxide radicals has been studied. It has been shown, that when the surface of the vessel and the nozzle has been treated by boric acid the radicals are not consumed in a large temperature range up to 400°C. A noticeable consumption is observed in vessel which have not been subjected to any treatment or treated by KCl. The data indicates that CH_3OO radicals are very stable and enter into the heterogenous termination reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
3. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, 866 (1967)
4. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, А. С. Саакян, Арм. хим. ж., 24, 857 (1970).
5. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 304 (1971).
6. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Изд. АН СССР, М., 1971.
7. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 183, 123 (1970).