

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. Налбандян

Фотохимическое, ртутью сенсibilизированное окисление метана

(Представлено Н. Н. Семеновым 4 VI 1947)

Из работы Мориказа, Бенедикта и Тейлора (¹) следует, что под действием резонансного излучения кварцевой ртутной лампы, в присутствии паров ртути, в смеси метана с дейтериометаном происходит обменная реакция. Обменная реакция была установлена также в смеси метана с дейтерием.

На основании этих данных авторы делают вывод о первичном процессе. По их мнению вероятным процессом является расщепление метана под действием возбужденных атомов ртути по схеме:



Образовавшийся свободный метильный радикал, в зависимости от температуры и давления, реагирует с дейтерием, осуществляя процесс обмена, например, по схеме:



При более высоких температурах атом дейтерия, реагируя с метаном, дает



Считая предположение вышеупомянутых авторов относительно фотосенсибилизированного ртутью распада метана на свободный метильный радикал и атом водорода вполне вероятным (нельзя сказать почему-то выпавшим из поля зрения предыдущих исследователей), мы поставили задачу изучения реакции продуктов фотораспада метана с кислородом при разных температурах и давлениях реагирующей смеси. Как будет показано ниже, смесь метана с кислородом, в присутствии паров ртути, под действием ультрафиолетового излучения кварцевой ртутной лампы реагирует с вполне заметной скоростью, сильно зависящей как от давления, так и от температуры.

Методика и результаты экспериментов. Источником света служила кварцевая ртутная лампа типа ПРК-4, выпускаемая московским электроламповым заводом. При установившемся режиме лампа работает при напряжении около 70 в и токе 4 ампера. Для уменьшения самообращения резонансной линии 2537 Å кварцевая лампа, во вре-

мя ее работы обдувалась потоком воздуха от настольного вентилятора. Реакционным сосудом служила кварцевая трубка диаметром примерно 5 см, объемом 100 см³, с впаянными к ее концам плоскопараллельными окошками. Реакционный сосуд помещался в электрическую печь цилиндрической формы. Температура печи поддерживалась постоянной ручной регулировкой тока. Источник света был отделен от реакционного сосуда кварцевым окошком ($d = 5$ см), вмазанным в торец печи.

Кислород получался электролитически. Для удаления следов водорода в кислороде газ пропускался через трубку, набитую платинированным асбестом и помещенную в печь, нагретую до 350°C. С целью освобождения от других примесей кислород пропускался через систему ловушек, погруженных в дюаровские стаканы с жидким кислородом. Использованный нами метан был получен из болотного газа. Для освобождения от примеси CO₂ метан пропускался через 30% раствор калийной щелочи. Затем он конденсировался в ловушке, погруженной в жидкий кислород. Чтобы освободиться от различных примесей, жидкий метан перегонялся из одной ловушки в другую с откачкой верхней фракции. Затем производилась окончательная перегонка средней фракции в заранее откачанную колбу. Анализ полученного таким образом метана показал отсутствие каких бы то ни было примесей.

Опыты проводились следующим образом: в реакционный сосуд, насыщенный заранее парами ртути при $T = 24^\circ\text{C}$, набиралась смесь метана с кислородом (36% O₂ и 64% CH₄) до нужного давления, затем, поднимая экран, загораживающий реакционный сосуд от источника света, смесь подвергалась облучению. Предварительные опыты показали отсутствие заметного разогрева смеси во время облучения, а также была установлена стационарность реакции в области температур от 200 до 540°C.

Продукты реакции определялись газовым анализом. Параллельно газовому анализу проводился анализ (по упругости) конденсируемых продуктов реакции.

Как показали измерения, темновая реакция вплоть до 540°C отсутствует при давлении смеси до 60 мм Hg. При высоких давлениях скорость фотохимической реакции определялась по разности между общей и темновой. Как правило, скорость темновой реакции не превышала 10% общей. На рис. 1 представлен результат измерения—количество образовавшегося конденсата за 5 минут в объеме реакционного сосуда в зависимости от давления реагирующей смеси при температуре 393°C. Из кривой видно, что скорость реакции растет приблизительно пропорционально давлению CH₄+O₂ до $P = 50-60$ мм Hg; затем, с дальнейшим повышением давления реагирующей смеси наблюдается уменьшение скорости реакции. При больших давлениях скорость реакции стремится к постоянному значению. Эти данные послужили исходной точкой для подбора оптимальных условий исследуемой реакции.

Приведенные ниже результаты получены в основном при давлении реагирующей смеси, равном 46 мм Hg.

$\frac{\text{мм Hg}}{\text{мин}}$

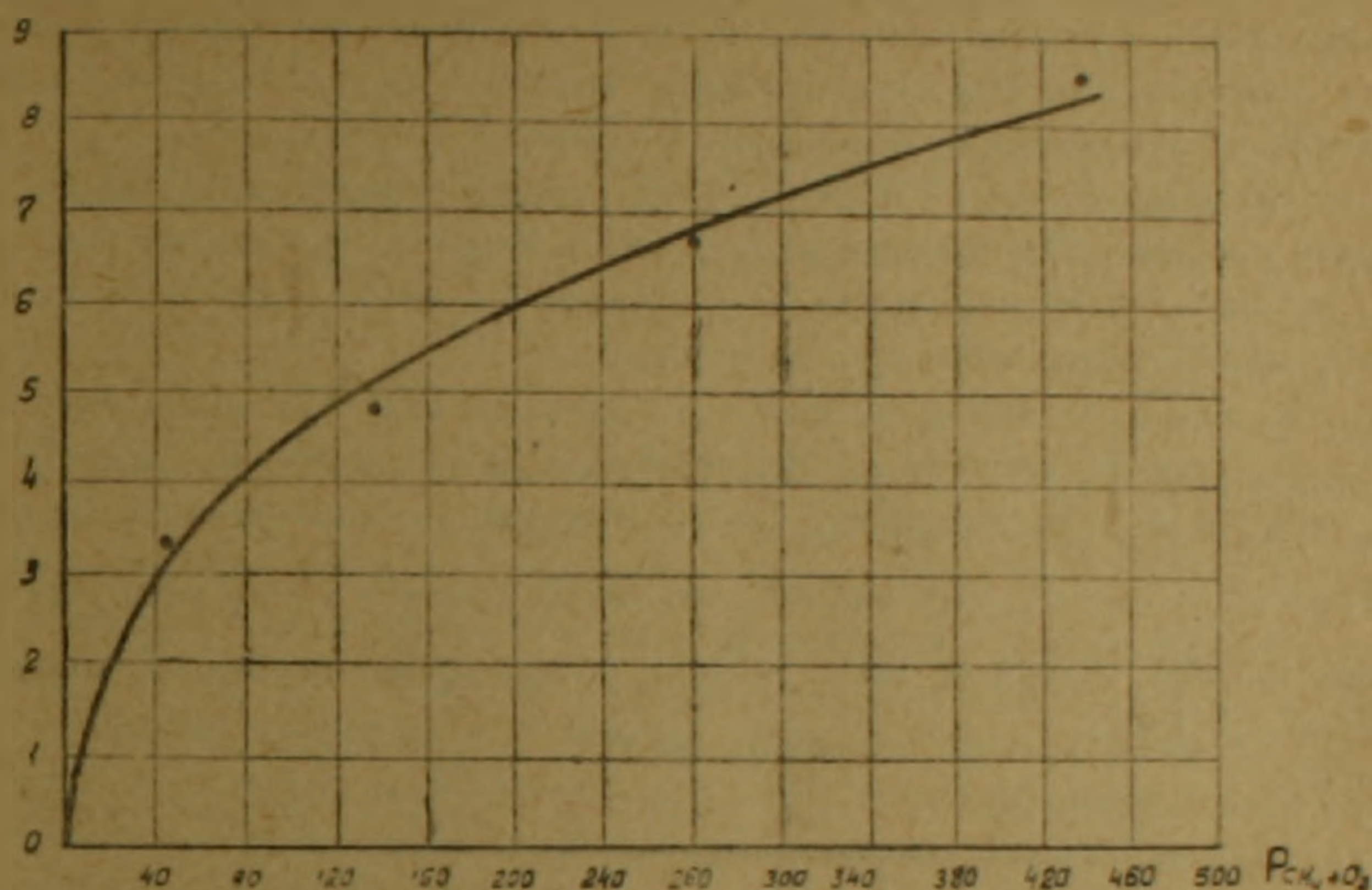


Рис 1. Скорость реакции $CH_4 + O_2$ в зависимости от давления $T=323^\circ C$

В таблице 1 представлены данные по газовому анализу смеси, подвергнутой облучению в течение различных отрезков времени при

Таблица 1

Процент израсходовавшегося в реакции кислорода, а также количество образовавшегося CO и CO_2 по отношению к исходному метану, в зависимости от времени облучения при различных температурах.

Температура в $^\circ C$	Время облучения в мин.	Процент израсходовавшегося кислорода	Процент образовавшегося CO	Процент образовавшегося CO_2
130	240	95,0	25,8	26,8
	120	44,4	17,1	7,8
227	60	86,6	25,7	10,1
	40	43,0	16,4	4,7
	20	15,2	7,8	2,4
383	30	97,0	37,5	15,6
	20	62,5	28,2	10,5
	10	33,0	14,0	4,7
462	20	89,0	30,0	15,6
	10	39,0	13,0	7,8
522	15	90,5	29,7	15,6
	10	61,2	21,8	11,7
	5	27,8	9,3	3,9

различных температурах. Из этих данных видно, что в стационарных условиях основными продуктами реакции являются CO , CO_2 и H_2O . Количество образовавшегося CO и CO_2 при температурах выше 130° пропорционально времени облучения. Пропорциональность сохраняется также для количества израсходованного в реакции кислорода. Последнее означает, что скорость реакции является функцией лишь одного метана и не зависит от парциального давления кислорода.

По данным табл. 1 можно найти температурную зависимость скорости реакции. Из таблицы видно, что к моменту, когда израсходовано примерно 91% кислорода, т. е. через 15 минут при 520°C около 50% метана окисляется до CO и CO_2 .

Время t , когда в результате реакции расходуется около 91% кислорода, сильно зависит от температуры. В то время, как при 130°C $t = 220$ минутам, при 522°C $t = 15$ минутам. На рис. 2 нанесена зависимость $\lg t$ от $\frac{1}{T}$. Как видим, все точки ложатся на прямую. Из наклона прямой находим, что энергия активации суммарного процесса около 4,5 ккал.

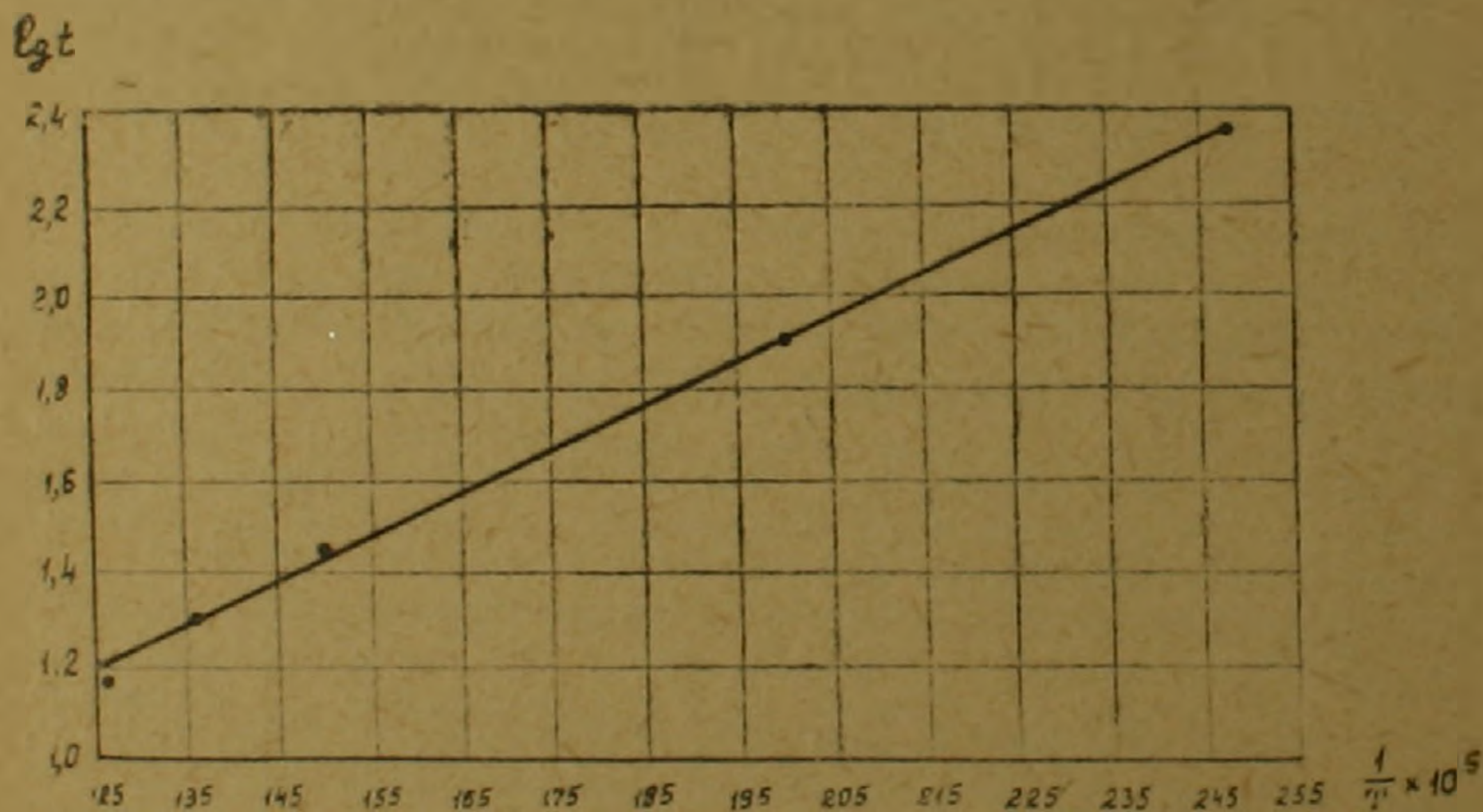


Рис. 2.

Опыты, проведенные при комнатной температуре (24°C) показали, что для полного расходования кислорода необходимо реагирующую смесь облучать в течение 1850 минут.

По тому, как при высоких температурах накапливается большое количество CO , можно было ожидать, что при облучении смеси произойдет заметное повышение давления в системе.

Пользуясь высокочувствительным, мембранным манометром ($\frac{0,01 \text{ мм Hg}}{\text{мм шкалы}}$), нами, действительно, было обнаружено повышение давления, пропорциональное времени облучения (см. табл. 2 на стр. 113).

Скорость реакции, определенная по повышению давления в зависимости от температуры

Температура в °C	Скорость в мм Hg мин.
190	0,020
260	0,029
320	0,030
385	0,060
430	0,105
500	0,070

Интересно отметить, что, в полном согласии с газовым анализом, повышение давления, пропорциональное времени облучения, наблюдается вплоть до полного расходования кислорода.

Совокупность полученного экспериментального материала позволяет сделать вывод о том, что реакция фотохимического окисления метана, сенсibilизированного ртутью, является цепной с начальными центрами типа свободных радикалов и атомов. Непосредственным доказательством этого предположения являются опыты по воздействию инертного газа на скорость реакции.

Как известно, роль инертного газа в реакциях с свободными атомами и радикалами сводится к тому, что в присутствии инертного газа уменьшается коэффициент диффузии атомов и радикалов к стенкам реакционного сосуда, и тем самым повышается вероятность вступления активного центра в реакцию в гомогенной фазе. Инертным газом в нашем случае служил аргон. На рис. 3 приведены две кривые, получен-

Вс. давление
мм.рт.ст.

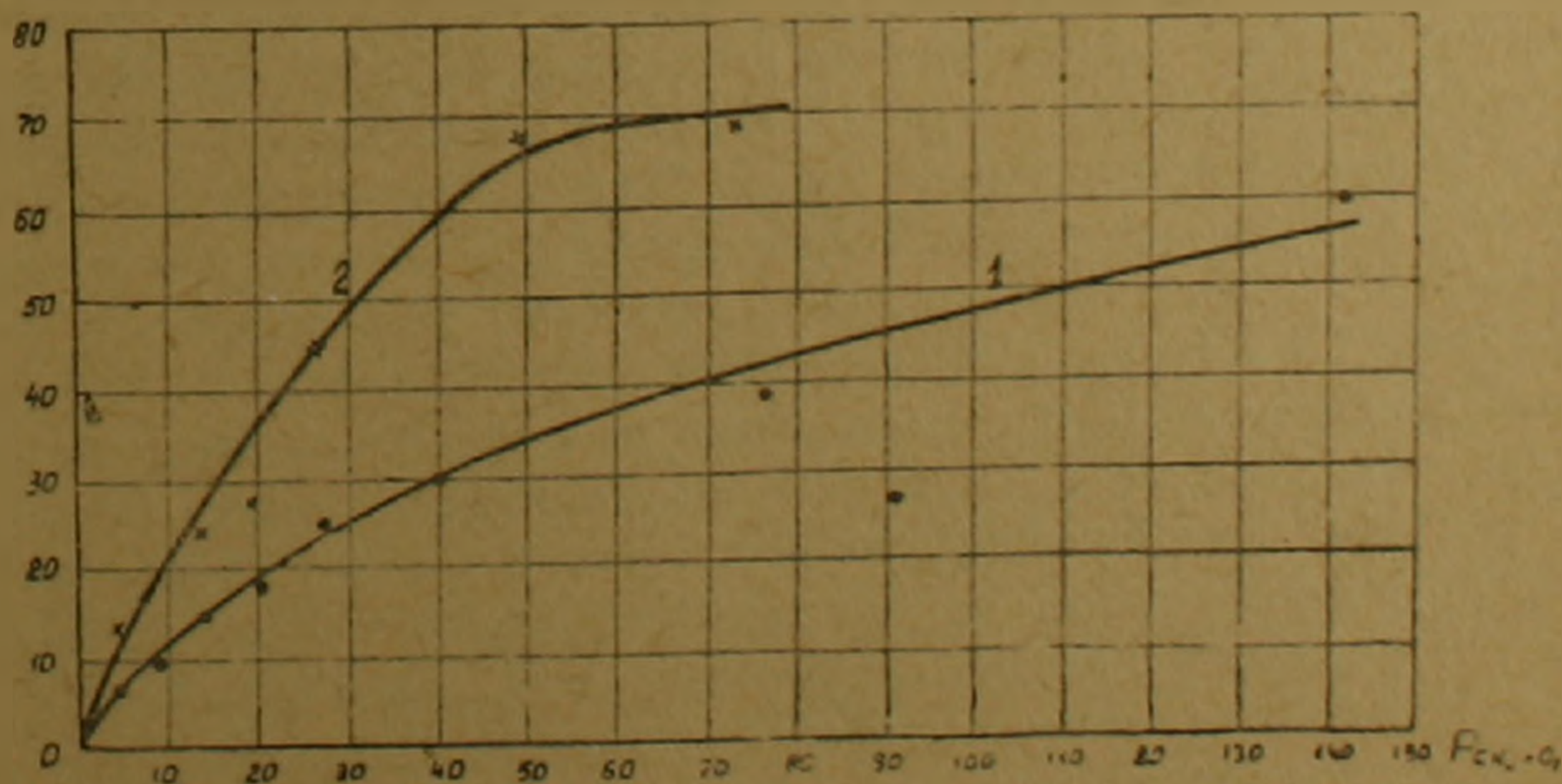


Рис. 3. Действие инертного газа на скорость реакции.
Кривая 1—скорость реакции в чистой смеси CH_4+O_2 ,
Кривая 2—скорость реакции в смеси CH_4+O_2 , разбавленной
аргоном в 7.4 раза.

ные при 250°С. Кривая 1 представляет скорость реакции в зависимости от давления $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. Кривая 2 изображает ту же зависимость для смеси, разбавленной аргоном в 7,4 раза. Из рисунка видно, что при малых парциальных давлениях $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ скорость реакции в присутствии аргона намного превышает скорость, полученную при тех же давлениях в чистой смеси. При больших давлениях, когда число диффундирующих атомов и радикалов к стенкам реакционного сосуда становится незначительным, кривые скорости реакции стремятся к одному и тому же значению.

Этот результат, не оттеняя природу начальных активных центров, с несомненностью указывает на наличие в системе свободных атомов и радикалов.

Правда, наряду с реакцией продуктов фотосенсибилизированного распада метана с кислородом, можно было думать, что под действием света затрагивается также кислород, образуя озон с последующей реакцией его или атома кислорода (получающегося при разложении озона) с метаном.

С целью выяснения роли атомов кислорода в процессе окисления метана были поставлены отдельные опыты в специальной аппаратуре, подробно описанной в одной из предыдущих работ (²).

Источником света служила водородная разрядная трубка. Реакционный сосуд был отделен от разрядной трубки очень тонкой кварцевой мембраной, пропускающей шумановскую спектральную область. Известно, что под действием шумановской радиации молекулы кислорода диссоциируют на атомы. После тщательной откачки в реакционный сосуд набиралась смесь метана с кислородом ($3\text{CH}_4 + \text{O}_2$) при различных давлениях. Эта смесь подвергалась облучению в течение определенного промежутка времени. После выключения света смесь медленно откачивалась через спираль, погруженную в жидкий воздух. Затем сконденсировавшиеся продукты реакции (CO_2 и H_2O) размораживались и мембранным манометром измерялась их упругость. На рис. 4 представлены 3 кривые скорости реакции в зависимости от температуры и давления реагирующей смеси. Кривая 1 изображает скорость реакции при комнатной температуре, кривые 2 и 3—при температурах 280 и 415°С соответственно. При повышении температуры от 20 до 415°С скорость реакции возрастает всего лишь в 2 раза, в то время как в той же смеси в сенсibilизированной ртутью реакции относительный прирост CO_2 в десятки раз больше CO_2 , полученного при комнатной температуре. Эти опыты говорят за то, что в реакции окисления метана роль атомов кислорода, как начальных центров, вопреки широко распространенному мнению, сравнительно мала. Наши результаты позволяют заключить, что в изученной реакции ведущая роль принадлежит в первую очередь свободным атомам и радикалам, образующимся при расщеплении метана. На данной стадии трудно решить какому из активных центров следует приписать эту ведущую роль. Наряду с ре-

акцией CH_3 с O_2 основная цепь может развиваться через радикал HO_2 , образующийся при столкновении атома водорода с кислородом.

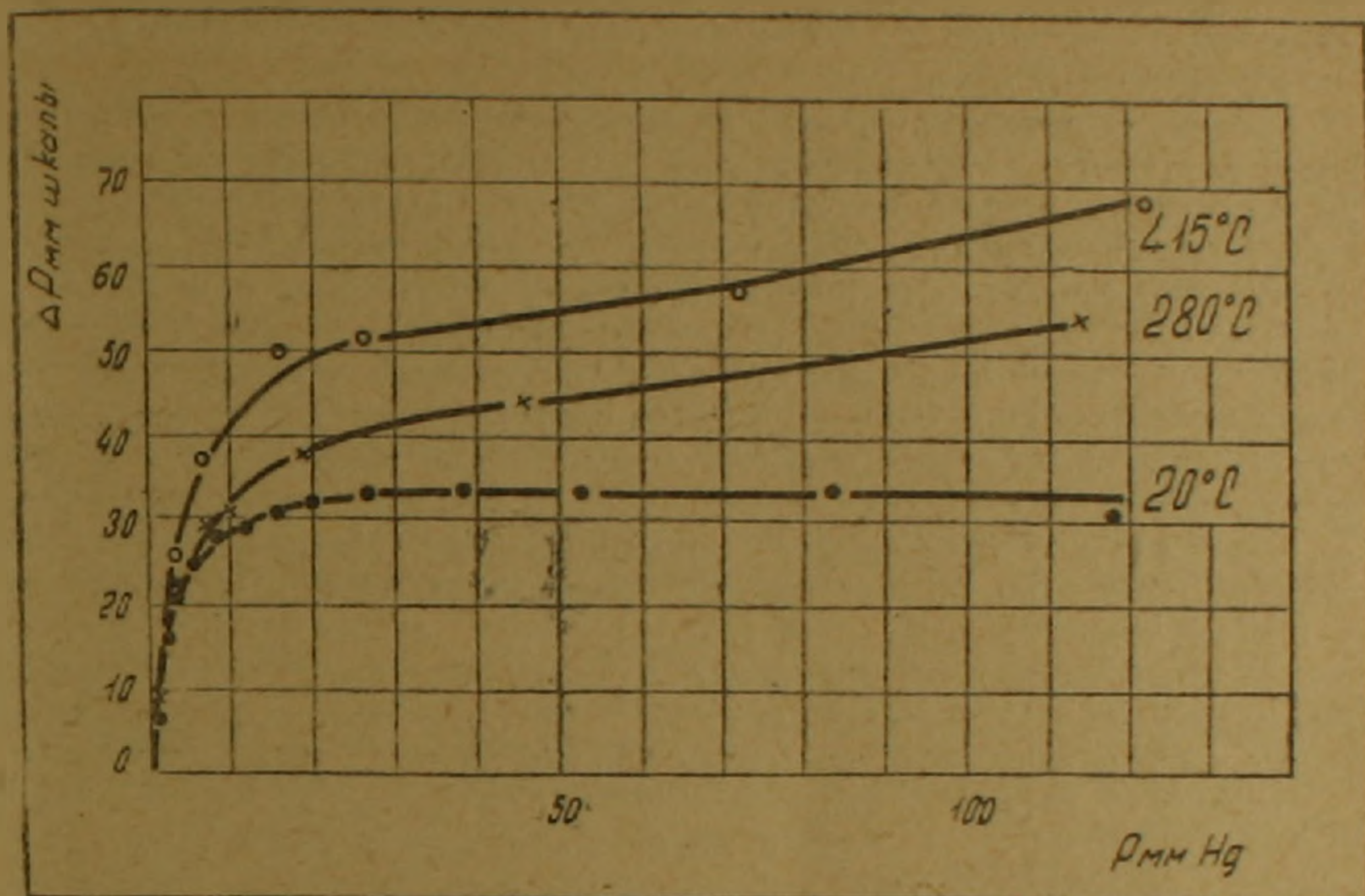


Рис. 4.

Для построения механизма окисления метана является весьма существенным идентификация и выяснение роли каждой из упомянутых активных частиц в отдельности. Существенно также определение абсолютного квантового выхода для установления длины цепи и ее температурной зависимости.

Институт химической физики АН СССР
Химический институт АН Арм. ССР.
Москва—Ереван, 1947, январь.

Ա. Բ ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Մեքանիզմի մասին, սնդիկով սինթեզվող ախտաբանական

Մոլիբդենի, Բենզոլի և Ֆորմալդեհիդի ախտաբանական երևույթները, որ քվարցի սնդիկային լուծվելու պահանջարկն ճանաչողական ազդեցության տակ, սնդիկի գոլորշիների ներկայությամբ, մեթանի և դեյտերիումի խառնուրդում տեղի է ունենում փոխանակային առկայությամբ Նույնպիսի առկայության տեղի ունի նաև մեթանի և դեյտերիումի խառնուրդի պարունակումը, ինչպես նաև հեղինակները, այս տվյալների հիման վրա, հանդես են գալիս նախնական պարզաբանությանը, նրանց կարծիքով հավանական պարզեցում է հանդիսանում մեթանի քայքայումը սնդիկի գոլորշիների ազդեցության տակ



Գոյացած մեթիլային ազատ ռադիկալը, նախած ջերմության և ճնշման պայմաններին, առկայության մեջ է մտնում դեյտերիումի հետ, իրականացնելով փոխանակման պարզեցում.

որ՝ $\text{CH}_3 + \text{D}_2 = \text{CH}_3\text{D} + \text{D}$ ։ Ավելի բարձր ջերմաստիճանների պայքում դիտորիի ատոմը՝
ոեակցիայի մեջ մտնելով մեթանի հետ, տալիս է $\text{D} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{HD}$ և այլն։

Վերոհիշյալ հեղինակների ենթադրությունը — մեթանի սնդիկով սենսիբիլացված
քայքայումը ազատ ուղիկալի և ջրածնի ատոմի — համարելով միանգամայն հավանական,
մենք նպատակ դրինք ուսումնասիրել մեթանի ֆոտոքայքայման ռադիկալների ոեակցիան
թթվածնի հետ՝ ոեակցիայի մեջ մտնող խառնուրդի տարրեր ջերմաստիճաններում և տար-
րեր ճնշման պայմաններում։

Ստացված տվյալներից երևում է, որ ստացիոնար պայմաններում ոեակցիայի հիմ-
նական պրոդուկտներն են հանգիստանում CO , CO_2 և H_2O , և որ ոեակցիայի արագություն-
ը միայն մեթանի ֆունկցիան է և կախված չէ թթվածնի պարզիակ ճնշումից։

Ստացված արդյունքները նախազորություն են տալիս եզրակացնելու, որ մեթանի
սնդիկով սենսիբիլացրած ֆոտոքիմիական ռեակցիայից առաջացած ոեակցիան ազատ ուղիկալների և
ատոմների տիպի սկզբնական կենտրոնների ունեցող շղթայական ոեակցիա է։ Այս ենթա-
դրության անմիջական ապացույց հանգիստանում են ոեակցիայի արագություն վրա ինքնա-
զազի ազդեցության փորձերը։ Ուսումնասիրված ոեակցիայում առաջատար դերը պատկա-
նում է առաջին հերթին ազատ ատոմներին և ուղիկալներին, որոնք գոյանում են մեթա-
նի քայքայման մասնակի ներկա էության պատճառով։ Քիմիական կենտրոններից
որին պետք է վերագրել այդ առաջատար դերը CH_3 և O_2 միջև ոեակցիայի հետ մեկտեղ
հիմնական շղթան կարող է զարգանալ ջրածնի ատոմը թթվածնի հետ բնդհարվելուց գոյա-
ցող HO_2 ուղիկալի միջոցով։

Մեթանի ռեակցիայի մեխանիզմը որոշելու համար շատ էական նշանակություն
ունի հիշատակված ազատ մասնիկների առանձին-առանձին նույնացումը և նրանց դերի
որոշումը։ Կարևոր է նաև քվանտային քաջարձակ ելքի որոշումը՝ շղթայի երկարությունը
և նրա ջերմային կախվածությունը որոշելու համար։

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Morikawa, B. Benedict u. H. Taylor. J. Chem. Physics, 5, 212, 1937.
2. А. Налбандян. ЖФХ, 20, 1259, 1946.