ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXV, № 10, 1972

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+541.124+547.26+542.943+547.212

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СПИРТОВ В РЕАКЦИЯХ ФОТОХИМИЧЕСКОГО, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПАРАМИ РТУТИ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 23 XI 1971

Изучены кинетические закономерности накопления промежуточных продуктов в реакции фотосенсибилизированного парами ртути окисления метана и этана при 150 и 250° и разных интенсивностях света. Показано, что скорости накопления всех продуктов зависят от интенсивности света в первой степени. Изучены зависимости скоростей накопления промежуточных продуктов от концентрации реагентов. Образование промежуточных продуктов реакции объяснено взаимодействием перекисных радикалов между собой и с алкоксильными радикалами.

Рис. 4, библ. ссылок 18.

Недавно было сообщено [1], что при фотохимическом, сенсибилизированном парами ртути окислении этана наряду с известными промежуточными продуктами в соизмеримых с ними количествах образуется этиловый спирт.

Несколько раньше в реакции фотохимического окисления метана был обнаружен метиловый спирт [2]. Образование этих продуктов трудно объяснить на основе цепной схемы низкотемпературного окисления парафиновых углеводородов [3,4] Поэтому была сделана попытка [5] связать образование спиртов с реакциями возбужденных частиц. Недавно [6] изучение кинетики накопления перекисных радикалов позволило заключить, что при фотохимическом окислении углеводородов образование промежуточных продуктов, в том числе и спиртов, в определенных условиях может быть связано с квадратичными реакциями перекисных и возникающих в результате этого алкоксильных радикалов.

В связи с этим предпринято подробное изучение кинетических закономерностей накопления их в ходе фотохимического, сенсибилизированного парами ртути окисления метана и этана в широком интервале температур при различных интенсивностях света и составах реагирующей смеси. Для сопоставления параллельно изучалась также кинетика накопления и других продуктов реакции.

Как и в работе [1], опыты проводились на вакуумной струевой установке с кварцевым реактором, состоящим из коаксиально соединен-

ных трубок с внутренним и внешним диаметрами 40 и 55 *мм*, соответственно (расстояние между стенками реактора 7,5 *мм*). Объем реактора составлял 40 *см*³. Источником света была ртутно-кварцевая лампа ПРК-2М, помещенная внутри реактора [7]. Спирты и ацетальдегид определялись хроматографически с использованием полиэтиленгликоля (мол. вес 400) в качестве адсорбента; формальдегид определялся фотоколориметрически, перекиси—йодометрически.

Опыты показали, что в интервале температур от комнатной до 400° образуются одни и те же продукты.

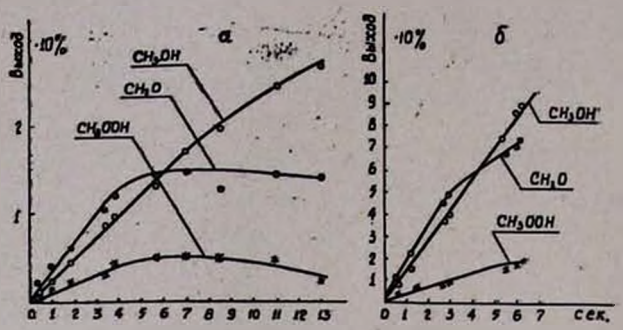


Рис. 1. Кинетика накопления промежуточных продуктов при окислении метана: а) 250°; б) 150° ($CH_4 : N_2 : O_2 = 45 : 4 : 1$), $J = J_0$.

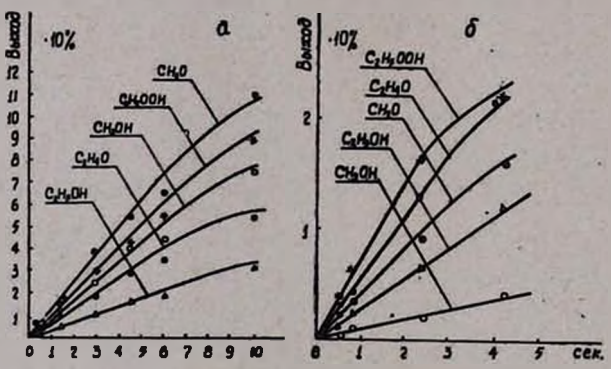


Рис. 2. Кинетика накопления промежуточных продуктов при окислении этана: а) 250°; б) 150° ($C_2H_6 : O_2 = 45 : 5$). $J = 0{,}33 J_0$.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые накопления промежуточных продуктов окисления метана и этана при 150 и 250°. Общее давление реагирующей смеси в реакторе составляло 50 *тор* ($CH_4 : N_2 : O_2 = 45 : 4 : 1$, $C_2H_6 : O_2 = 45 : 5$). В случае окисления этана данные получены при интенсивности света, равной 0,33 интенсивности лампы ПРК-2М. Изменение интенсивности света производилось с помощью заранее отградуированных металлических сеток.

Опыты показали, что увеличение интенсивности света и повышение температуры заметно сокращают интервал времени, в течение которого скорость накопления продуктов реакции остается постоянной. В связи с этим отдельно проверялась эффективность воздействия света на промежуточные продукты, хотя и было известно, что альдегиды и спирты хорошо распадаются фотохимически [8]. Оказалось, что при пропускании через реактор спиртов, альдегидов и перекисей в количествах, примерно равных количествам образующихся в ходе реакции, наблюдается интенсивный распад их под действием ультрафиолетового света в присутствии паров ртути.

Изучалась зависимость выхода продуктов реакции от интенсивности света при 150 и 250° в области прямолинейных участков кинетических кривых (фотохимическим и термическим распадами их можно пренебречь). Опыты показали, что выход всех продуктов при этих температурах пропорционален интенсивности света в первой степени.

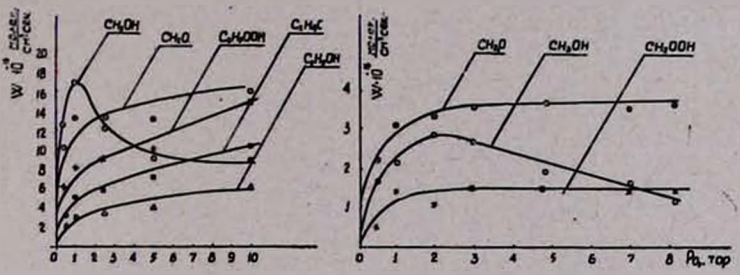


Рис. 3. Зависимость скорости накопления промежуточных продуктов от концентрации кислорода при 250°, $P_{RH} = 40$ *тор*. $t_k = 2$ *сек*; а) этан $J = 0{,}33J_0$; б) метан $J = J_0$.

Зависимость скорости накопления промежуточных продуктов от концентрации реагентов при температурах выше комнатной ранее не изучалась. Только в реакции окисления метана были изучены [9] влияние содержания реагентов на выход метилового спирта и зависимость скорости реакции от концентрации кислорода. Опыты проводились при постоянном давлении в реакторе в 50 *тор*. Парциальное давление углеводорода составляло 40 *тор*, содержание кислорода изменялось заменой части его на азот. Полученные результаты при полной интенсивности света в случае окисления метана и при уменьшении ее в 3 раза в случае этана приводятся на рис. 3. Опыты показали, что эти закономерности наблюдаются при всех интенсивностях. Из данных, приведенных на рис. 3, отчетливо видно, что при 250° с повышением концентрации кислорода скорости накопления всех продуктов реакции, как при окислении этана, так и метана (кроме метилового спирта), растут, стремясь к некоторому предельному значению. Скорость же накопления метилового спирта проходит через максимум и заметно падает. Изучение зависимости скоростей накопления продуктов реакции от концентрации этана проводилось при 250°, постоянном содержании кислорода в 5 *тор* и общем давлении в реак-

торе 50 *тор*. Интенсивность света составляла 0,33 $J_0$. Увеличение содержания углеводорода в начале приводит к возрастанию скорости накопления всех продуктов. При составе $C_2H_6 : N_2 : O_2 = 10 : 35 : 5$ скорости достигают максимального значения. Дальнейшее повышение концентрации углеводорода приводит к уменьшению скорости накопления продуктов, которая, падая, стремится к постоянному значению. Результаты опытов приводятся на рис. 4. Они показывают, что соотношение скоростей накопления продуктов зависит от состава реагирующей смеси.

## Обсуждение результатов

Как было показано [6], образование продуктов в ходе фотохимического окисления метана и этана, по крайней мере при низких давлениях углеводорода, может происходить в результате взаимодействия перекисных радикалов и образовавшихся в результате этого алкоксильных радикалов. Исходя из этого и учитывая, что в условиях нашего эксперимента давление не превышало 50 *тор*, образование продуктов в реакции окисления метана можно связать со следующими элементарными актами:

$$1.\ CH_3OO + CH_3OO \longrightarrow 2CH_3O + O_2$$

$$2.\ CH_3O + CH_3OO \longrightarrow CH_2O + CH_3OOH$$

$$3.\ CH_3O + CH_3O \longrightarrow CH_3OH + CH_2O$$

С повышением температуры и давления будет заметно увеличиваться вклад и другой реакции

$$4.\ CH_3O + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_3,$$

которая может быть ответственна за развитие цепи. Аналогичным образом при окислении этана могут протекать реакции:

$$5.\ C_2H_5OO + C_2H_5OO \longrightarrow 2C_2H_5O + O_2$$

$$6.\ C_2H_5O + C_2H_5OO \longrightarrow C_2H_4O + C_2H_5OOH$$

$$7.\ C_2H_5O + C_2H_5O \longrightarrow C_2H_5OH + C_2H_4O$$

Нетрудно убедиться, что наблюдаемая на опыте зависимость скорости накопления продуктов реакции от интенсивности света в первой степени может выполняться не только в случае образования этих продуктов по цепной схеме, но и по приведенным здесь реакциям, хотя и концентрации радикалов в данном случае зависят от интенсивности света в степени 1/2. Однако образование метилового спирта и формальдегида в случае окисления этана [10], по-видимому, может быть связано либо с реакцией изомеризации и распада перекисных радикалов

$$8.\ C_2H_5OO \longrightarrow CH_3O + CH_2O$$

далее

9. $CH_3O + C_2H_5O \longrightarrow CH_3OH + C_2H_4O$

10. $CH_3O + C_2H_5OO \longrightarrow CH_2O + C_2H_5OOH$

11. $CH_3O + C_2H_5O \longrightarrow C_2H_5OH + CH_2O$,

либо с реакцией распада этоксильного радикала

12. $C_2H_5O \longrightarrow CH_2O + CH_3$,

вслед за которой могут протекать реакции 1, 2 и 9—11, так как метильные радикалы быстро превратятся в соответствующие перекисные. Энергия активации реакции 12 составляет не более 20 *ккал/моль* [11], в то время как энергия активации реакции 8, по-видимому, значительно превышает эту величину. Что касается концентрации этоксильных радикалов, то, судя по количеству этилового спирта в продуктах реакции, а также по спектрам вымороженных радикалов из зоны реакции [6], она немного отличается от концентрации перекисных радикалов. Таким образом, реакция 12 по крайней мере не будет уступать реакции 8. Исходя из того, что формальдегид и метиловый спирт в продуктах реакции обнаруживаются уже при комнатной температуре, можно предположить, что в этих условиях реакции 8 и 12 протекают либо гетерогенно, либо с участием возбужденных частиц.

С повышением температуры при окислении этана наряду с реакциями 6—11 будут протекать реакции:

12. $C_2H_5O + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5OH + C_2H_5$

13. $CH_3O + C_2H_6 \longrightarrow CH_3OH + C_2H_5$,

обеспечивая развитие цепи. Влияние концентрации реагентов на выход продуктов (рис. 3 и 4) можно также объяснить с помощью приведенных реакций при допущении, что в актах инициирования участвуют возбужденные молекулы. Интересно, что с повышением концентрации углеводорода скорости накопления спиртов, а также остальных продуктов в реакции окисления этана проходят через максимум (рис. 4). Этот факт можно объяснить, если допустить, что окисление этана и, в частности, стадия генерации алкильных радикалов происходит с участием возбужденных молекул кислорода. Образование возбужденных молекул в результате взаимодействия парафиновых углеводородов с возбужденными атомами ртути считается маловероятным [8]. Исходя из этого, запишем следующие элементарные акты возникновения активных центров, приводящих в конечном счете к образованию перекисных радикалов:

а) $Hg + h\nu \longrightarrow Hg^*$

б) $Hg^* + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5 + H + Hg$

в) $Hg^* + O_2 \longrightarrow Hg + O_2^*$

г) $O_2^* + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_6 + O_2$

д) $O_2^* + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5O + O$

е) $O + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5 + OH$

ж) $OH + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5 + H_2O$

з) $O_2^* + O_2 \longrightarrow 2O_2$

и) $C_2H_5 + O_2 \longrightarrow C_2H_5OO$

Согласно данной схеме, в результате реакции д) должно происходить размножение активных центров. Однако это размножение ограничено в скорости из-за небольшой концентрации возбужденного кислорода и достаточно высокой скорости стадии и), по которой алкильные радикалы

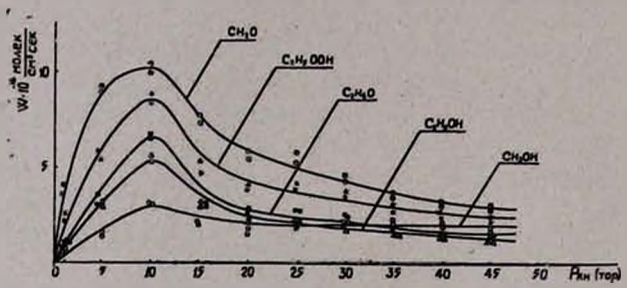


Рис. 4. Зависимость скорости накопления продуктов от концентрации этана при 250°; $P_{O_2} = 5$ *тор*; $t_k = 1{,}2$ *сек*; $J = 0{,}33J_0$.

превращаются в перекисные. Вследствие этого реакцию д) совместно с реакциями е) и ж) можно рассматривать как источники дополнительной генерации алкильных радикалов (наряду с реакцией б). Если считать, что стадия б) протекает с большей константой скорости, чем г), (в частности, тушение возбужденного кислорода в состоянии $^1\Delta g$ бензолом, $H_2O$, $H_2$ и $O_2$ протекает с константой скорости $\sim 5 \cdot 10^{-18}$ *см*$^3 \cdot$*част*$^{-1} \cdot$*сек*$^{-1}$ [12,13]), то увеличение концентрации углеводорода в начале будет способствовать возрастанию концентрации активных центров, а следовательно, и скорости накопления продуктов. Далее, начиная с некоторой концентрации углеводорода, скорости реакций б) и в) достигнут максимального значения, в то время как тушение возбужденного кислорода по стадии г) будет возрастать, что приведет к появлению максимума, а затем и к уменьшению концентрации активных центров. При достаточно больших содержаниях углеводорода, когда концентрация возбужденного кислорода будет стремиться к нулю, генерация радикалов в основном будет происходит по стадии б). Изменение температуры и содержания кислорода может изменить концентрацию углеводорода, при которой наблюдается максимум, а также сохранить постоянную скорость накопления продуктов в определенном интервале концентрации углеводорода. По-видимому, по этой причине в реакции окисления пропана [7,14] и этана [15] при комнатной температуре с увеличением концентрации углеводорода наблюдалось повышение выхода гидроперекиси с достижением

некоторого предельного значения. Отметим, что при фотохимическом окислении бензола при низких температурах [16] наблюдается такая же зависимость, а при высоких температурах (T=300°) [17] зависимость, аналогичная полученной в данной работе.

Решение кинетических уравнений для рассматриваемой схемы генерации активных центров приводит к следующему выражению для концентрации $C_2H_5$-радикалов:

$$(C_2H_5) = \frac{A(C_2H_6)^2 + B(C_2H_6)}{C(C_2H_6)^2 + D(C_2H_6) + E},$$

где
$$\begin{cases} A = K_в K_б J_а K_г\,(Hg) \\ B = K_в J_а K_б K_э\,(O_2)(Hg) \\ C = K_б K_г K_и\,(O_2) \\ D = K_и\,(O_2)\,[K_в K_г + K_б K_э] \\ E = K_в K_э K_и\,(O_2)^3 - K_в J_а K_б K_д\,(Hg) \end{cases}$$

Легко убедиться, что эта функция проходит через максимум при изменении $[C_2H_6]$ (с учетом вышесказанного) и описывает наши экспериментальные данные.

Для объяснения данных по зависимости накопления продуктов с увеличением концентрации кислорода можно предположить, что атомы водорода, образующиеся в стадии б), реагируя по реакции

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M,$$

переходят в радикалы $HO_2$. В результате этого с увеличением содержания кислорода концентрация $HO_2$-радикалов будет возрастать до некоторого предельного значения. Общее увеличение концентрации радикалов, очевидно, соответственно приведет к возрастанию выхода продуктов. Именно такая зависимость наблюдается на опыте (рис. 3). Однако выход метилового спирта в реакции окисления метана и этана после достижения максимума с дальнейшим увеличением концентрации кислорода падает. Возможно, что это обстоятельство связано с вероятной реакцией:

$$14.\ CH_3O + HO_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O_2.$$

Можно предположить, что эти же радикалы реагируют иначе:

$$15.\ CH_3O + HO_2 \longrightarrow CH_3OH + O_2.$$

Расчеты показывают, что энергетически реакция 14 выгоднее 15. Действительно, исходя из данных теплот образования [8,18], тепловой эффект реакции 14 составляет 64,6 а 15 — 48,1 *ккал/моль*. В аналогичные реакции могут вступать и радикалы $C_2H_5O$. Однако, судя по выходу продуктов в условиях нашего эксперимента, концентрации этих радикалов должны быть заметно ниже концентрации радикалов $CH_3O$.

Для окончательного установления истинного пути образования спиртов в ходе фотохимического окисления парафиновых углеводородов ценными могут быть сведения по температурной зависимости их выхода и стационарной концентрации радикалов.

## ՊԱՐԱՖԻՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՍՆԴԻԿԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐՈՎ ՖՈՏՈԶԳԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՕԳՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Մ. Հ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇԵՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո ւ մ

*Ուսումնասիրված են սնդիկի գոլորշիներով ֆոտոզգայունացված մեթանի և էթանի օքսիդացման ռեակցիայում առաջացող միջանկյալ արգասիքների կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները 150 և 250° ջերմաստիճանում։ Ցույց է տրված, որ բոլոր միջանկյալ արգասիքների կուտակման արագությունները առաջին աստիճանի կախում ունեն ճառագայթող լույսի ինտենսիվությունից։*

*Ուսումնասիրված է միջանկյալ արգասիքների կուտակման արագությունների կախումը ռեագենտների կոնցենտրացիայից։*

*Ռեակցիայի միջանկյալ արգասիքների առաջացումը բացատրված է պերօքսիդային ռադիկալների՝ միմյանց և ալկօքսիլային ռադիկալների հետ փոխազդման ռեակցիայի մեջ մտնելու միջոցով։*

## THE KINETICS AND MECHANISM OF ALCOHOL FORMATION IN REACTIONS OF OXIDATION OF PARAFFIN HYDROCARBONS BY PHOTOCHEMICALLY SENSIBILIZED MERCURY VAPORS

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

Regularities of accumulation of intermidiate products during the oxidation of methane and ethane by photochemically sensibilized mercury vapors has been studied at 150 and 250° as a function of light intensity. It has been shown that the accumulation of the intermediates is proportional to the intensity of light. The formation of intermidiates is explained by fhe peroxide free radical interaction between themselves and with the alkoxy radicals.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *М. А. Бейбутян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 23, 763 (1970).
2. *М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 19, 821 (1966)
3. *Н. В. Фок, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 85, 589, 1033 (1952); 89, 125 (1953).

4. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1957.
5. *А. А. Манташян*, Сб. тр. II Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, Ереван—Черноголовка, Изд. АН СССР, АН Арм. ССР, 1969, стр. 172.
6. *А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 202, № 1, 120 (1972).
7. *Н. В. Фок*, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1951.
8. *Дж. Калверт, Дж. Питс*, Фотохимия, Изд. «Мир», М., 1968.
9. *М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 20, 962 (1967).
10. *А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 527 (1961).
11. *P. Gray*, Fifth Symposium on Combustion New York, 1955, p. 535.
12. *F. D. Findlay, D. R. Snelling*, J. Chem. Phys., 55, 2, 545 (1971).
13. *F. D. Findlay, C. J. Fortin, D. R. Snelling*, Chem. Phys. Letters, 3, 204 (1969).
14. *Н. В. Фок, А. Б. Налбандян*, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР М., 1955.
15. *А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 522 (1961).
16. *Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 20, 956 (1967).
17. *Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 22, 379 (1969).
18. *М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц*, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, Изд. «Химия», М., 1968.