

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. НАЛБАНДЯН

**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ РТУТЬЮ
ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 10 III 1948)

Опытами, проведенными в нашей лаборатории, было установлено, что если в замкнутом объеме смесь метана с кислородом в присутствии паров ртути облучать светом ртутной кварцевой лампы, то инициируется цепная реакция, которая приводит к образованию окиси и двуокиси углерода и воды.

Для понимания механизма этой реакции представляло большой интерес исследование промежуточных продуктов. Настоящее сообщение посвящено этому вопросу.

Методика и результаты опытов. Исследование промежуточных продуктов фотохимической реакции проводилось в струевой аппаратуре. Для регулирования скорости струи в установку были включены последовательно два вентиля — входной и выходной. За постоянством давления в реакционном сосуде следили по присоединенному к нему чувствительному мембранному манометру. Конденсируемые продукты реакции вымораживались на выходе струи из реакционного сосуда в ловушке, погруженной в жидкий воздух. Реагирующая смесь, содержащая 62% метана и 38% кислорода, перед поступлением в сосуд насыщалась парами ртути в соединительной трубке, в которой поддерживалась температура 65—70°С. В качестве источника света была применена ртутно-кварцевая лампа.

Реакционным сосудом служила кварцевая трубка длиной 11,6 см, диаметром 4,2 см с впаянными в нее двумя плоско-параллельными прозрачными окошками. Опыты проводились при температуре около 400° и давлением 46 мм рт. ст. Смесь подвергалась освещению с торца реакционного сосуда.

Первый же химический анализ образовавшегося в ловушке конденсата показал наличие значительных количеств формальдегида. Других альдегидов обнаружено не было. Полярографический анализ подтвердил результаты химического анализа. Кроме того, удалось таким образом установить наличие в конденсате небольших количеств органических перекисей.

В табл. 1 приведен абсолютный выход формальдегида в зависимости от объемной скорости V струи, полученный из химического анализа конденсата при пропускании через реакционный сосуд 5 л смеси метана с кислородом.

Как видно из табл. 1, абсолютный выход формальдегида сильно зависит от объемной скорости струи. С увеличением ее, т. е. с уменьшением времени пребывания смеси в реакционном сосуде, выход формальдегида уменьшается. Так, при $V=1,35$ см³/мин. обра-

зуется 44,5 см³ формальдегида, в то время как при $V=77,0$ см³/мин. его образуется всего лишь 1,2 см³, почти в 40 раз меньше.

Таблица 1

Зависимость абсолютного выхода формальдегида от объемной скорости струи V ($T = 400^\circ \text{C}$, $p = 46$ мм рт. ст.)

V в см ³ /мин.	Образовавшийся формальдегид в см ³	Время t пребывания смеси в реакц. сосуде в сек.	V в см ³ /мин.	Образовавшийся формальдегид в см ³	Время t пребывания смеси в реакц. сосуде в сек.
1,35	44,5	195	18,4	5,9	14,3
4,4	13,9	60	21,8	4,7	12,1
7,35	12,4	36	42,0	2,2	6,3
10,3	6,5	25,6	61,7	1,7	4,3
12,0	6,1	22,0	69,0	1,9	3,8
17,6	5,2	15,0	77,0	1,2	3,4

Обратная картина наблюдается при рассмотрении зависимости выхода формальдегида по отношению к израсходованному метану от времени пребывания смеси в сосуде. По мере уменьшения времени пребывания смеси в реакционном сосуде процентное содержание формальдегида увеличивается. Если при $t=3,4$ сек. относительный выход формальдегида равен 45%, то при $t=195$ сек. выход равен 25%. Данные по зависимости относительного выхода формальдегида от t приводят к выводу о том, что в реакционном сосуде вслед за образованием формальдегида происходит весьма интенсивное уничтожение его.

С целью определения соотношения между всеми углеродсодержащими продуктами реакции в самой струевой установке, за ловушками, служащими для вымораживания конденсируемых продуктов реакции, была присоединена трубка, заполненная гопкалитом. Окись углерода, образующаяся в ходе реакции, при прохождении через трубку с гопкалитом окислялась до двуокиси, которая затем конденсировалась в спиральной ловушке, помещенной у выхода из этой трубки. По окончании каждого опыта в самой установке измерялось количество образовавшихся окиси и двуокиси углерода. Количество образовавшегося формальдегида устанавливалось химическим анализом.

В условиях, когда время пребывания смеси в зоне освещения сравнительно мало, результаты опытов с полным анализом всех углеродсодержащих продуктов реакции показали отсутствие в них двуокиси углерода*. Единственными углеродсодержащими продуктами в струевых условиях являются формальдегид и окись углерода; соотношение между ними резко меняется в зависимости от скорости струи.

Данные по зависимости абсолютного выхода окиси углерода и формальдегида от скорости струи, а также о процентном содержании формальдегида в продуктах реакции представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, как сильно изменяется соотношение между окисью углерода и формальдегидом в зависимости от скорости струи. При малых скоростях струи содержание окиси углерода в продуктах реакции намного превышает количество образовавшегося формальдегида. По мере увеличения скорости струи доля окиси углерода в про-

* В этих и последующих опытах освещение смеси осуществлялось вдоль реакционного сосуда, через продольную щель специально изготовленной электрической печи. Источник света был отделен от реакционного сосуда кварцевой пластинкой, вмазанной в щель печи. Диаметр реакционного сосуда 30 мм.

Таблица 2

Смесь эквимолекулярная ($T = 400^\circ \text{C}$, $p = 46 \text{ мм рт. ст.}$ Пропущено 2280 см^3 смеси)

V в $\text{см}^3/\text{мин.}$	t в сек.	Выход CO в см^3	Выход CH_2O в см^3	Процентное содержание CH_2O в про- дуктах реак- ции
2,46	55	63,2	7,95	11,2
10,2	13,2	10,8	4,38	28,8
28,4	5,2	2,60	3,01	53,7
114	1,18	0,53	1,0	65,5

дуктах реакции уменьшается, в то время как доля формальдегида растет.

Из последнего столбца табл. 2 мы видим, что в исследованном интервале скоростей струи процентное содержание формальдегида растет от ~ 10 до ~ 70 . Если полученные данные пересчитать на зависимость: абсолютный выход формальдегида и окиси углерода, а также сумма углеродсодержащих продуктов реакции в см^3 как функция времени пребывания смеси в зоне освещения, то получим весьма ценные данные, проливающие свет на механизм фотоокисления метана.

На рис. 1 представлены результаты такого пересчета. Прямая 1 изображает количество израсходованного в реакции метана, а кривые 2 и 3, соответственно, количество образовавшихся окиси углерода и формальдегида в см^3 в зависимости от времени пребывания смеси в зоне освещения.

Как видно, в условиях струи также сохраняется линейная зависимость между количеством израсходованного метана и временем t пребывания смеси в зоне освещения. Количества же образовавшихся формальдегида и окиси углерода в зависимости от t ведут себя совершенно различно.

Как видно из рис. 1, качественное отличие между ними в том, что кривая 2 выпуклостью направлена вверх, в то время как кривая 3 выпуклостью направлена вниз. При малом времени пребывания t кривая 2 практически сливается с прямой 1. С увеличением t кривая 2 начинает постепенно отходить от прямой 1, при сравнительно большом времени контакта (на кривой не изображено) количество образовавшегося формальдегида стремится к нулю. Выход же окиси углерода, наоборот, растет с увеличением времени пребывания t . Такая картина характерна для реакций, протекающих последовательно.

Из полученных данных, нам кажется, можно сделать вывод о том, что формальдегид является первичным продуктом фотохимического окисления метана. Окись углерода, обнаруживаемая в продуктах реакции, очевидно, является продуктом фотораспада и дальнейшего

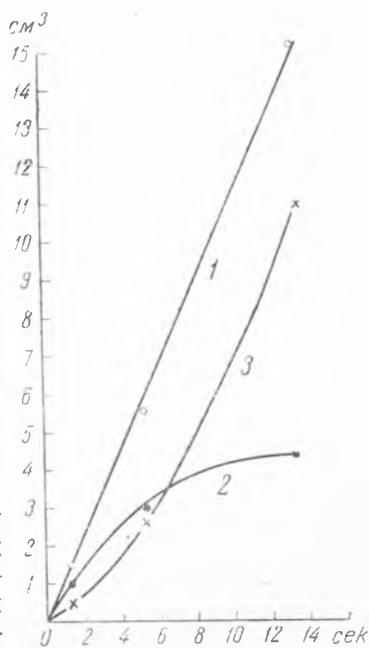
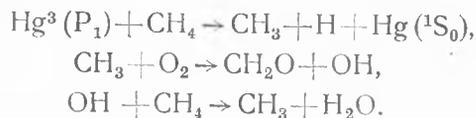


Рис. 1

окисления формальдегида. Что касается двуокиси углерода, то она образуется в результате окисления окиси углерода.

Эти результаты, уже на данной стадии, приводят нас к следующему цепному механизму фотохимического сенсibilизированного ртутью окисления метана



Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
3 II 1948