

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15

ОБРАЗОВАНИЕ 1,4-БУТАНДИОЛА В ПРОЦЕССЕ γ -РАДИОЛИЗА СИСТЕМЫ МЕТАНОЛ – 2-ПРОПЕН-1-ОЛ ПРИ 20 – 200°: ОСОБЕННОСТИ ДОЗНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

М.М. Силаев, А.М. Афанасьев, Е.П. Калязин

(лаборатория радиационной химии)

С целью исследования генезиса немоной зависимости радиационно-химического выхода 1,4-бутандиола от начальной концентрации 2-пропен-1-ола рассмотрены закономерности и особенности первичного накопления 1,4-бутандиола в процессе γ -радиолиза растворов 2-пропен-1-ола в метаноле при различных температурах (20–200°), концентрациях (0.01–1.0 М) и дозах облучения (0.3–16.0 кГр). Показано изменение конверсии 2-пропен-1-ола в 1,4-бутандиол с температурой и начальной концентрацией 2-пропен-1-ола в растворе.

При γ -облучении растворов 2-пропен-1-ола в метаноле в качестве одного из продуктов образуется широко используемое соединение – 1,4-бутандиол [1]. Поскольку зависимость радиационно-химического выхода 1,4-бутандиола от начальной концентрации 2-пропен-1-ола в системе имеет немоной характер (проходит через максимум в области 0.05 М [2]), то в данной работе исследовали закономерности и особенности первичного накопления 1,4-бутандиола в процессе γ -радиолиза растворов 2-пропен-1-ола в метаноле при различных температурах (20–200°), концентрациях (0.01–1.0 М) и дозах облучения (0.3–16.0 кГр при мощности дозы с учетом электронной плотности спирта 4.4 Гр/с).

Методика проведения эксперимента и анализ продуктов (с относительной погрешностью ~7%) описаны в работе [2].

На рис. 1 и 2 для 0.1 М (при 20°) раствора 2-пропен-1-ола в метаноле приведены зависимости концентраций образующегося 1,4-бутандиола и текущей (остаточной) концентрации 2-пропен-1-ола от дозы облучения в интервале 0.3–8.0 кГр при температурах 80, 120, 160 и 200° (при 20° образование 1,4-бутандиола не зафиксировано). Как видно из рис.1, накопление 1,4-бутандиола в спиртовой системе с постоянной начальной концентрацией непределительного компонента происходит линейно во всем указанном интервале доз.

При температуре 160° были получены зависимости (рис. 2) концентрации образующегося 1,4-бутандиола

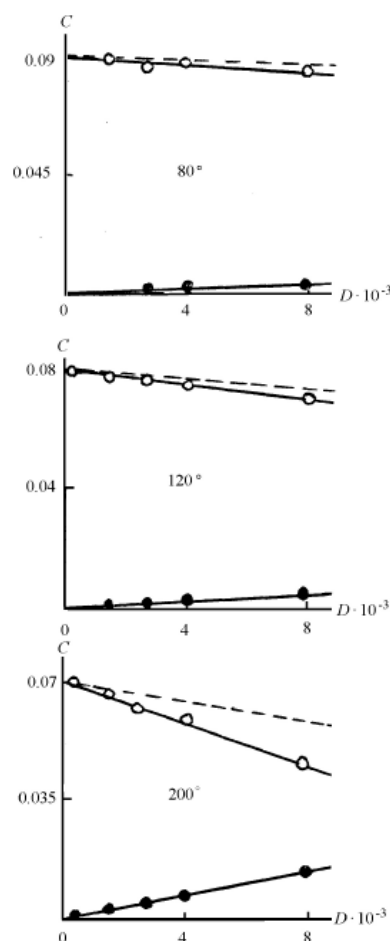


Рис. 1. Зависимость концентрации C (моль/л) образующегося 1,4-бутандиола (●), текущей (остаточной) концентрации 2-пропен-1-ола (○) и концентрации 2-пропен-1-ола, расходуемой в побочных процессах (пунктир), от дозы D (Гр) облучения при постоянной начальной концентрации 0.1 М (для 20°) 2-пропен-1-ола в системе метанол – 2-пропен-1-ол и различных температурах в °С: 80, 120, 200

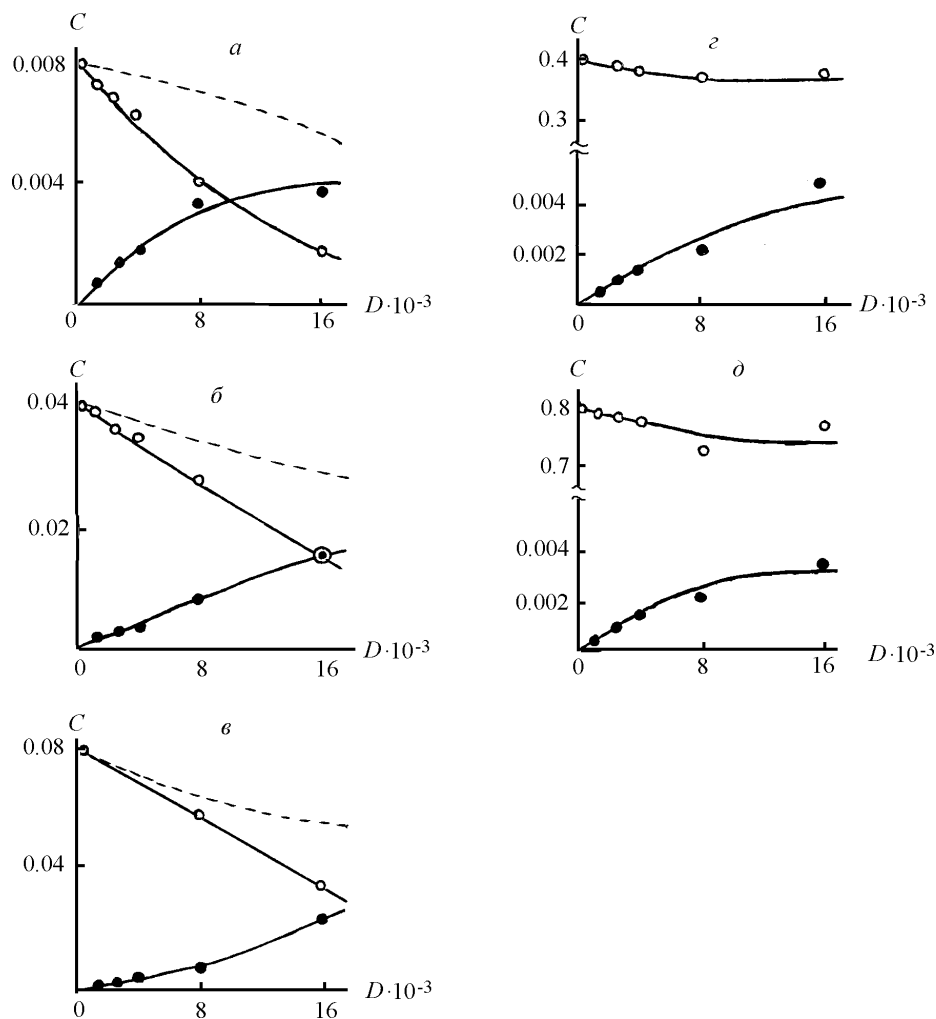


Рис. 2. Зависимость концентрации C (моль/л) образующегося 1,4-бутандиола (●), текущей (остаточной) концентрации 2-пропен-1-ола (○) и концентрации 2-пропен-1-ола, расходуемой в побочных процессах (пунктир), от дозы D (Гр) облучения при постоянной температуре 160° и различных начальных концентрациях (моль/л) 2-пропен-1-ола в системе метанол – 2-пропен-1-ол, данных для этой температуры: a – 0.008, b – 0.04, e – 0.08, c – 0.4, d – 0.8

и текущей (остаточной) концентрации 2-пропен-1-ола от дозы облучения в интервале 0.3–16.0 кГр при различных начальных концентрациях 2-пропен-1-ола в системе в интервале 0.01–1.0 М (значения концентраций в тексте даны для 20°).

На рис. 1, 2 пунктиром показана зависимость от дозы той части концентрации 2-пропен-1-ола в метаноле, которая расходуется в процессах, не приводящих к образованию 1,4-бутандиола, т.е. в побочных процессах, и представляет собой разность (разбаланс) между начальной концентрацией 2-пропен-1-ола и суммой текущей (остаточной) его концентрации и концентрации образующегося 1,4-бутандиола.

При концентрациях 2-пропен-1-ола в метаноле в интервале 0.01–0.05 М отклонение дозных зависимостей 1,4-бутандиола от линейности обусловлено ли-

митированием по текущей (остаточной) концентрации 2-пропен-1-ола вследствие существенного уменьшения ее по сравнению с начальной из-за высокой степени конверсии в продукты (рис. 3). При концентрации 0.1 М 2-пропен-1-ола в метаноле кривая накопления 1,4-бутандиола в интервале доз 8.0–16.0 кГр имеет перегиб (рис. 2в), который объясняется тем, что в области концентрации 0.05 М зависимость радиационно-химического выхода 1,4-бутандиола от начальной концентрации 2-пропен-1-ола в системе проходит через максимум [2]. В процессе облучения по мере расходования начальной концентрации 0.1 М 2-пропен-1-ола в системе его текущая (остаточная) концентрация сначала приближается к вдвое меньшей, чем первоначальная, концентрации 0.05 М 2-пропен-1-ола, отвечающей максимальному

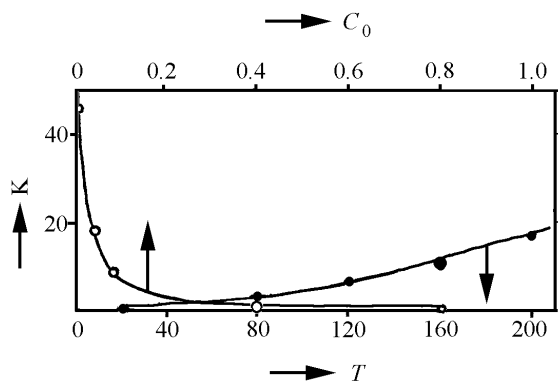


Рис. 3. Зависимость при дозе 8 кГр конверсии K (мол.%) 2-пропен-1-ола (0.1 М) в 1,4-бутандиол от температуры T (°C) (●) и от начальной концентрации C_0 (моль/л) (○) 2-пропен-1-ола в системе метанол – 2-пропен-1-ол при постоянной температуре 160°

выходу 1,4-бутандиола, что ведет к соответствующему увеличению угла наклона касательной к кривой накопления продукта в данной экспериментальной точке, а затем при больших дозах становится меньше этой концентрации, что приводит к перегибу кривой и уменьшению угла наклона касательной к ней, отвечающему более низкому значению выхода 1,4-бутандиола при этих условиях. При концентрациях 2-пропен-1-ола в метаноле в интервале 0.5–1.0 М отклонение дозных зависимостей 1,4-бутандиола от линейности может быть связано с появлением по мере облучения непредельных соединений (например, в результате диспропорционирования радикалов), акцентирующих участвующие в образовании 1,4-бу-

тандиола свободные радикалы [2], что вызывает наблюдаемое замедление накопления продукта с увеличением дозы. При концентрациях 2-пропен-1-ола в метаноле 0.5 и 1.0 М концентрация образующегося 1,4-бутандиола является весьма незначительной по сравнению с текущей (остаточной) концентрацией 2-пропен-1-ола и составляет от последней не более 2%. Это означает, что почти весь потребляемый в системе 2-пропен-1-ол расходуется в побочных процессах, поэтому дозная кривая побочных продуктов (пунктир) практически совпадает с дозной кривой его текущей (остаточной) концентрации (в подобных случаях на рис. 2 *з, д* она не отмечена).

Зависимость конверсии 2-пропен-1-ола в 1,4-бутандиол при дозе 8 кГр от температуры (при постоянной начальной концентрации 0.1 М 2-пропен-1-ола в системе) и от начальной концентрации 2-пропен-1-ола (при постоянной температуре 160°) показана на рис. 3. Процент конверсии растет с температурой (достигая при 200° и концентрации 0.1 М 2-пропен-1-ола 17.4 мол.%) и быстро падает с ростом начальной концентрации 2-пропен-1-ола в метаноле (от 45 до 0.2 мол.% при концентрациях 0.01 и 1.0 М 2-пропен-1-ола соответственно). Для сравнения укажем, что, согласно работам [3, 4], образование 1,4-бутандиола в процессе аутоокислации кислородом воздуха (в запаянных ампулах из молибденового стекла с соотношением объемов жидкости и воздуха 1:1) при 200° в течение 30 мин (за то же время, что и при облучении) 0.1 М раствора 2-пропен-1-ола в метаноле происходит с конверсией 2-пропен-1-ола в 1,4-бутандиол, составляющей всего 1.1 мол.%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев А.М., Бугаенко Л.Т., Калязин Е.П., Ковалев Г.В., Панферова А.Т., Силаев М.М. Способ получения 1,4-гликолей. Авт.св. СССР № 805599 // Б.И. 1982. №3. С. 273.
2. Силаев М.М., Афанасьев А.М., Калязин Е.П., Бугаенко Л.Т. // Химия высоких энергий. 1986. 20. С. 284.
3. Силаев М.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1994. 35. С. 40.
4. Силаев М.М. Способ получения γ -диолов. Пат. РФ № 30382 // Б.И. 1995. №7. С. 136.

Поступила в редакцию 10.04.97