

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ФОРМАЛЬДЕГИД,
 ИНИЦИИРОВАННАЯ ПАРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАНА С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Е. А. ОВСОЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 3 X 1968

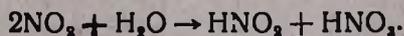
Установлено, что азотная кислота в присутствии метана распадается значительно быстрее и при более низкой температуре, чем в атмосфере азота.

Рис. 3, библиографические ссылки 6.

Недавно было установлено методом ЭПР, что пары азотной кислоты при высоких температурах распадаются с образованием радикалов OH [1] и NO_2 [2]. В ходе этих и других исследований было сделано интересное наблюдение, что азотная кислота в присутствии метана распадается заметно быстрее. Так как эта кислота является одним из эффективных инициаторов окисления метана [3], в настоящем сообщении приводятся результаты более подробного исследования кинетики ее распада в атмосфере азота и метана при температурах от 500 до 800°.

Опыты проводились в струе по методике, описанной ранее [4, 5]. Реакция осуществлялась в кварцевой капиллярной трубке диаметром 0,14 см, длиной 8 см. Время пребывания реагирующей смеси варьировалось от 0,0006 до 0,004 сек. Опыты проводились при давлениях, близких к атмосферному. Часть реактора использовалась для быстрого нагрева газа до заданной температуры. Последняя определялась посредством тонкой ($d = 0,1$ мм) подвижной хромель-алюмелевой термомпары, помещенной в тонкостенную кварцевую трубку, плотно приложенную к реактору вдоль длины. В работе использовалась безводная азотная кислота 98 — 99%-ной концентрации.

Количество распавшейся кислоты определялось по разности между исходным и конечным. При расчете учитывалось, что на выходе из реактора часть образовавшейся окиси азота до поступления в скруббер с водой успевает окислиться кислородом, имеющимся в системе, в двуокись азота. В воде она превращается в азотную и азотистую кислоты по реакции:



Кинетические кривые распада азотной кислоты при различных температурах в атмосфере азота и метана соответственно представлены.

на рисунках 1 и 2. Концентрация азотной кислоты в указанных газах составляла 0,5%.

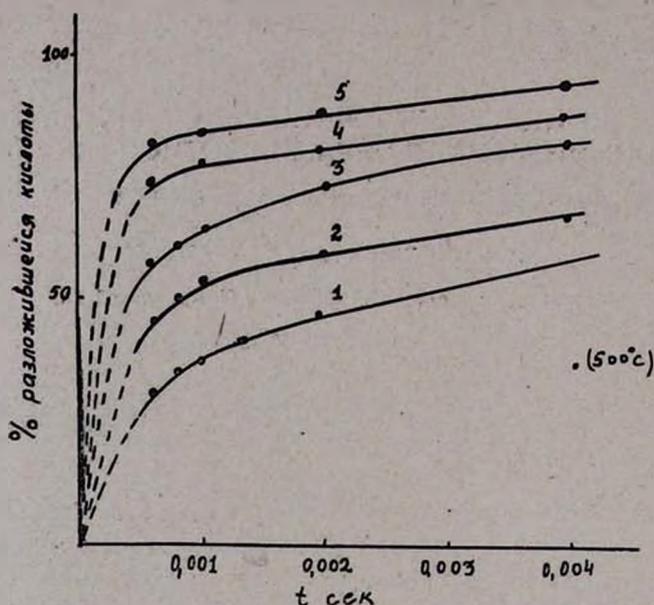


Рис. 1. Кинетические кривые распада азотной кислоты в атмосфере азота при различных температурах: 1 — 600°, 2 — 650°; 3 — 700°; 4 — 750°; 5 — 800°.

Из рисунка 1 видно, что при 500° и максимальном времени контакта $t_k = 0,004$ сек азотная кислота в азоте распадается всего лишь на 3%, при 600, 650, 700, 750 и 800° и том же времени контакта на 58, 65, 81, 88 и 92%, соответственно. При меньшем времени контакта процент разложившейся кислоты заметно ниже. Картина распада кислоты резко меняется при замене азота на метан. Из рисунка 2 видно, что при $t_k = 0,004$ сек и $T = 500^\circ$ кислота распадается на 90%. Для получения такого же процента превращения в атмосфере азота необходимо температуру газа повысить до 750°, т. е. на 250°. При времени контакта $t_k = 0,001$ сек и $T = 600^\circ$ в инертной среде кислота распадается всего на 38%, в то время как в атмосфере метана — почти на 90%. Из приведенных результатов следует с очевидностью сильное катализирующее действие метана на кинетику распада паров азотной кислоты. Резкое увеличение скорости распада кислоты в присутствии метана, очевидно, связано с их химическим взаимодействием, тем более, что в продуктах реакции были обнаружены измеримые количества формальдегида. Этот вопрос требует специального исследования.

Ранее при постановке исследований по инициированному окислению углеводородов не уделялось должного внимания быстрому нагреву реагирующих газов.

Из описанных выше результатов следует, что этот вопрос является очень серьезным. Инициаторы типа азотной кислоты [3], нитрометана [5], хлористого нитрозила [6] и другие, распадающиеся при высоких температурах на составляющие их радикалы, из-за слабой связи между ними и взаимодействия между инициатором и реагирующими компонентами, очевидно, следует по возможности быстрее доставлять в зону высокой температуры, где цепи окисления достаточно длинные.

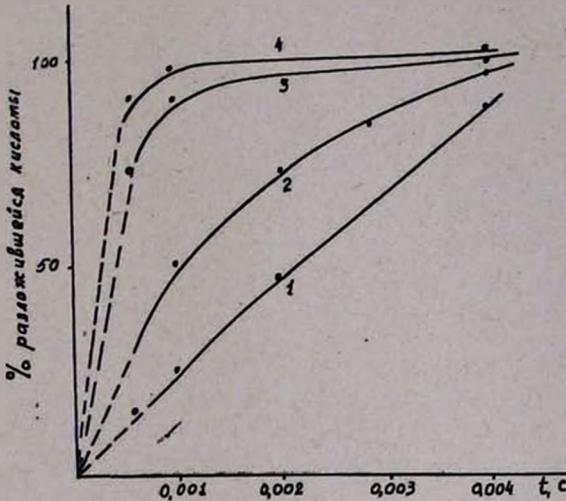


Рис. 2. Кинетические кривые распада азотной кислоты в атмосфере метана при различных температурах: 1 — 500°; 2 — 550°; 3 — 600°; 4 — 650°.

В предыдущих исследованиях опыты по инициированию реакции окисления метана проводились при временах контакта, значительно превышающих время полного распада кислоты. Во всех исследованиях, за исключением одной работы [3], время нагрева реагирующих газов также намного превышало время распада инициатора. Тем самым активные промежуточные продукты распада кислоты OH , NO_2 , NO и других образовывались в зоне низкой температуры, где цепи очень короткие. По этой причине все ранее использованные инициаторы в условиях изотермического проведения процесса практически приводили к одинаковому результату. Во всех случаях время контакта, при котором выход промежуточных продуктов достигал максимального значения, обычно составляло 0,1—0,2 сек.

Рассматривая кинетические кривые распада азотной кислоты в присутствии метана, экстраполированные к нулевому времени контакта, где количество распавшейся кислоты; очевидно, равно нулю, можно отметить следующее: чтобы количество разложившейся кислоты не превышало 25—35% до момента достижения температуры реагирующего газа 600—650°, необходимо, чтобы время нагрева ее не превышало 0,0002 сек.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые образования формальдегида и окиси углерода в процессе окисления метановоздушной смеси в соотношении 1:2 при $T = 650^\circ$ и концентрации инициаторов $(\text{HNO}_3) = (\text{CH}_3\text{NO}_2) = (\text{NO} + \text{NO}_2) = 0,2\%$ в газе.

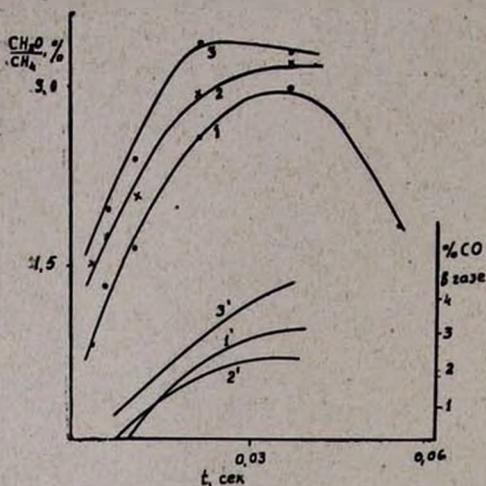


Рис. 3. Кинетические кривые накопления формальдегида и окиси углерода: 1 и 1' — при иницировании окислами азота; 2 и 2' — при иницировании нитрометаном; 3 и 3' — при иницировании парами азотной кислоты.

Следует отметить, что в этих опытах время нагрева газовой смеси значительно меньше, чем было в предыдущих исследованиях, но еще далеко от 0,0002 сек. Несмотря на это, выход формальдегида достиг и даже несколько превысил значения, полученные ранее при времени контакта, близком к 0,03 сек. Вопреки ранее полученным данным [5], нитрометан как инициатор оказался более активным, чем окислы азота. И это понятно, поскольку при термическом распаде CH_3NO_2 образуются два радикала CH_3 и NO_2 . Можно отметить, что несмотря на малые времена контакта, суммарная скорость окисления метана довольно большая.

ԱԶՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԳՈՂՈՐՇԻՆԵՐՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱՍ ՄԵԹԱՆԸ ՄՐՋՆԱԼԻԿԵԶԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼՈՒ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

ՄԵԹԱՆԻ ԵՎ ԱԶՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈՆԵԶԴՈՒՄԸ

Կ. Ա. ՕՎՍՈՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ազոտի և մեթանի մթնոլորտում $500-800^\circ$ ջերմաստիճանային տիրույթում անշուր ազոտական թթվի քայքայման կինետիկան: Հաստատված է, որ ազոտական թթվի քայքայումը մեթանի ներկայությամբ ընթանում է զգալիորեն արագ և ավելի ցածր ջերմաստիճաններում, Ցույց է տրված, որ HNO_3 , CH_3NO_2 , $\text{NO} + \text{NO}_2$ հարուցիչներ պարունակող մեթան-օդ խառնուրդի արագ տաքացման դեպքում մրջնալեռնիդի առավելագույն ելքի հաստատման ժամանակը հասնում է 0,03 վրկ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. М. Гершензон, А. Дементьев, А. Б. Налбандян, ДАН, 180, 1147 (1968).
2. Ю. М. Гершензон, А. Дементьев, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., (в печати).
3. И. А. Шнайдер, О. А. Иванов, А. Б. Налбандян, ДАН, 180, 626 (1968).
4. Н. С. Ениколопов, И. А. Клейменов, Л. В. Кармилова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖПХ, 32, 913 (1959).
5. Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, Нефтехимия, 4, 286 (1964).
6. О. А. Иванов, А. Б. Налбандян, Нефтехимия, 4, 280 (1964).