

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛАМИ  
 АЗОТА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В РЕАКТОРАХ,  
 ОБРАБОТАННЫХ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ  
 И БРОМИСТЫМ КАЛИЕМ

В. Т. МИНАСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

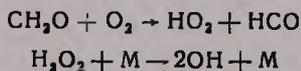
Поступило 23 V 1972

Исследована кинетика высокотемпературного инициированного окисления метана в кварцевых реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием. В первом случае образуются значительные количества промежуточных продуктов—формальдегида, метилового спирта и небольшие количества перекиси водорода; накопление идет с автоускорением. Во втором случае скорость максимальна практически с самого начала; максимальная концентрация формальдегида не меняется, в то время как концентрация метилового спирта заметно уменьшается. Перекись водорода при этих условиях не обнаружена.

Рис. 5, библиографических ссылок 10.

Влияние поверхности сосуда на окисление метана отмечалось целым рядом исследователей [1,2].

Например, Чемберлен и Уолш [3] в ходе изучения реакции при 500° в сосуде, обработанном PbO, обнаружили ингибирующее влияние последней, что отнесли за счет гибели ведущего радикала HO<sub>2</sub>. Хор и Уолш [4] наблюдали значительное уменьшение скорости окисления при переходе от реактора, обработанного HF к реактору, обработанному PbO. Поверхности реакционного сосуда обрабатывались кислотами и солями металлов [5]. В первом случае окисление протекает автокаталитически, во втором—без вырожденного разветвления. Исследуя окисление метана в статической системе в реакторе, обработанном борной кислотой при 525°, Хор и Милл [6] отмечали важную роль радикалов OH и HO<sub>2</sub> и высказали предположение о следующих возможных реакциях разветвления:



Для выяснения влияния гибели радикалов на стенках реакционного сосуда, обработанного различными веществами, на реакцию окисления метана, последняя изучалась нами в реакторах, обработанных борной кислотой, на которых гибель радикалов мала, и бромистым калием, где гибель значительна [7].

Кинетика окисления метана в реакторе, обработанном  
 борной кислотой

Реакция велась при атмосферном давлении в присутствии 0,1% окислов азота на струевой установке в кварцевом реакторе, заполненном

кварцевой насадкой, в интервале 586—722°. Температура измерялась подвижной хромель-алюмелевой термопарой, находящейся в узком тонкостенном капилляре, помещенном вдоль оси реактора длиной 179 мм, диаметром 20 мм и свободным объемом 8 мл.

Формальдегид анализировался гидроксиламиновым методом, перекись водорода—с применением титанового реактива на ФЭК-е, СО и СО<sub>2</sub>—оптико-акустическим газоанализатором типа ОА—2109 и ОА—2209, соответственно. Анализ Н<sub>2</sub> и расход СН<sub>4</sub> проводился хроматографически на колонке длиной 2 м и диаметром 4 мм, наполненной силикагелем. Скорость газа-носителя азота 35 мл/мин, температура колонки 25°. Детектор—катарометр. Для определения метилового спирта использовалась колонка длиной 4 м, содержащая хромосорб W, обработанный полиэтиленгликолем с молекулярным весом 3000. Детектор—пламенно-ионизационный, скорость потока Н<sub>2</sub> 36 мл/мин.

Для получения воспроизводимых данных реактор обрабатывался реакцией в течение нескольких дней при 650°. В дальнейшем воспроизводимость оставалась хорошей, хотя и требовалась ежедневная обработка реакцией в течение 1,5 часа при температуре реакции. Для окисления использовался метан 99%-ной чистоты. Метано-воздушная смесь подавалась в отношении 1:2. Кинетика изучена при 586, 628, 653, 680, 702 и 722°. В продуктах реакции обнаружены промежуточные продукты—СН<sub>2</sub>О, СН<sub>3</sub>ОН, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и конечные—СО, Н<sub>2</sub> и СО<sub>2</sub>.

На рис. 1 представлены кинетические кривые, полученные при 680°. По оси абсцисс отложено время контакта, по оси ординат—количества образующихся продуктов в процентах от исходного метана. Как видим, накопление промежуточных продуктов протекает с автоускорением, с одновременным достижением максимальных значений. Наибольший выход формальдегида составляет 1,9, метилового спирта—1,42%. Перекись водорода составляет сотые доли процента. Наличие последней было показано также с помощью ТСХ. С увеличением времени контакта количества СО, СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub> растут, причем выход СО<sub>2</sub> становится доступным анализу, когда СО достигает заметных концентраций. По мере роста температуры вид кинетических кривых сохраняется прежним, однако, наблюдается изменение выходов образующихся продуктов (рис 2). Так, концентрация формальдегида с повышением температуры от 586 до 680° растет от 1,3 до 1,9% с последующей тенденцией к понижению. Максимальный выход продукта смещается в сторону малых времен контакта. Количество метилового спирта в том же температурном интервале растет от 0,8 до 1,44%, а затем падает вдвое. Показанная на рис. 3 (кр. 1) зависимость отношения максимальных значений метилового спирта к формальдегиду от температуры в 2 раза выше, чем полученные в реакторе, обработанном тетраборатом калия [8]. Концентрация перекиси водорода в изученном температурном интервале по мере роста температуры убывает от  $4 \cdot 10^{-2}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$ % от исходного метана. Малые выходы перекиси водорода связаны с присутствием в реагирующей смеси 0,1% окислов

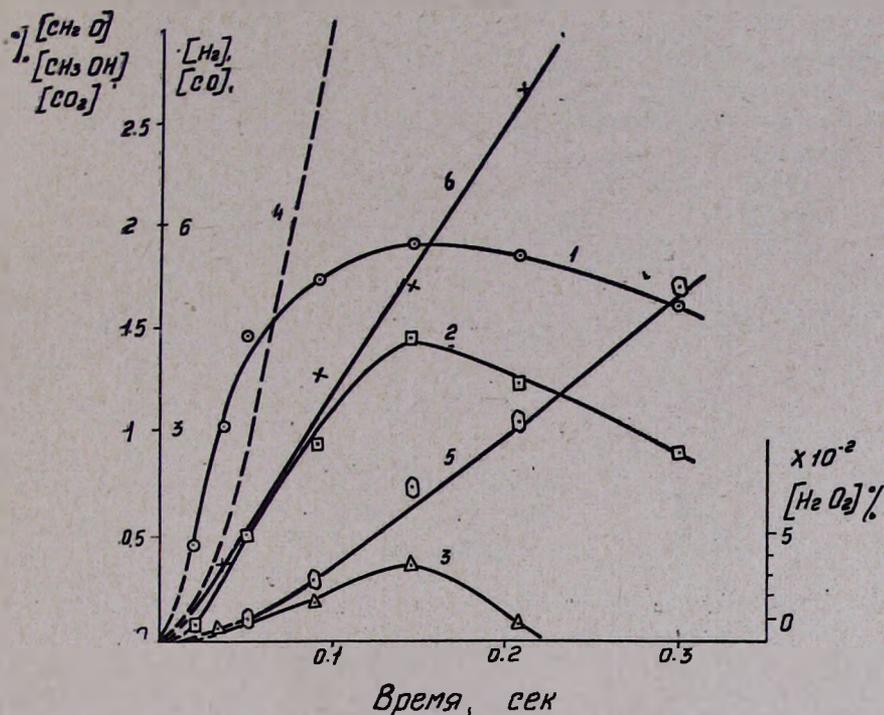


Рис. 1. Кинетика накопления формальдегида (1), метилового спирта (2), перекиси водорода (3), окиси углерода (4), двуокиси углерода (5), водорода (6) в реакторе, обработанном борной кислотой при 680°.

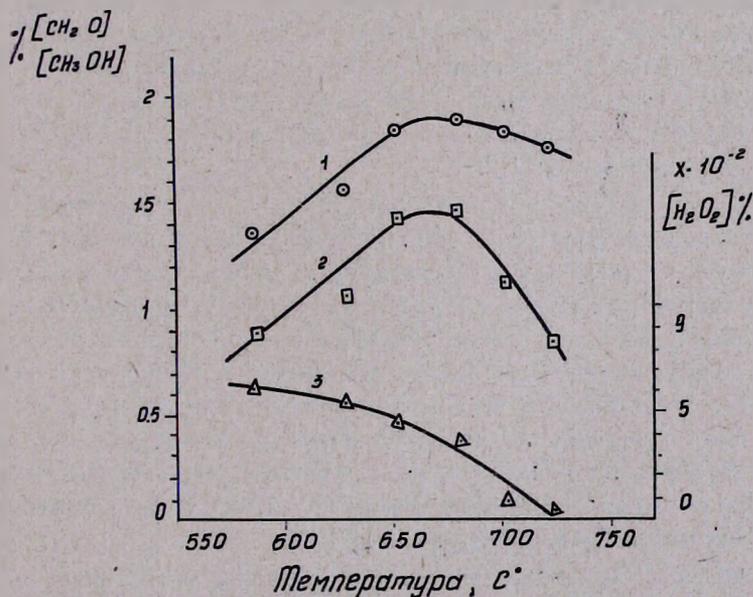


Рис. 2. Зависимость максимальных выходов формальдегида (1), метилового спирта (2) и перекиси водорода (3) от температуры в реакторе, обработанном борной кислотой.

азота [9]. Эти данные подтверждаются и нашими опытами, в которых с уменьшением содержания NO в 4 раза выход перекиси водорода возрастал почти в 1,5 раза. Накопление конечных продуктов—CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> растет с повышением температуры, смещаясь в сторону более низких времен контакта.

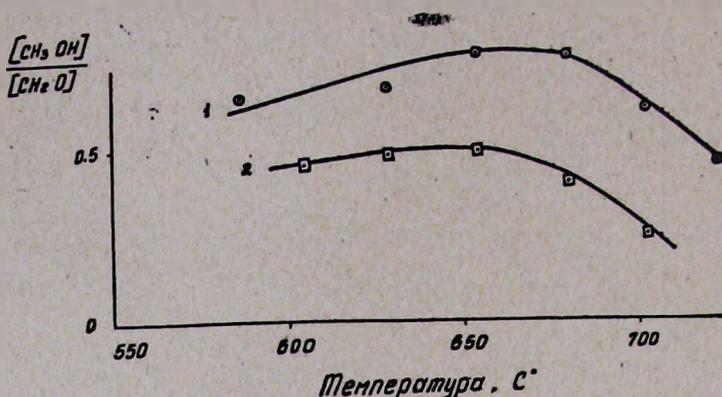


Рис. 3. Зависимость отношения максимальных выходов метилового спирта и формальдегида от температуры в реакторе, обработанном борной кислотой (1) и бромистым калием (2).

### Кинетика окисления метана в реакторе, обработанном бромистым калием

Кварцевый реактор и насадка были обработаны 10%-ым раствором бромистого калия, а затем реакцией в течение нескольких дней. В дальнейшем, при проведении ежедневных опытов, реактор требовал обработки в течение нескольких часов, после чего воспроизводимость оставалась удовлетворительной. Реакция велась при 604, 628, 653, 680, 697° и составе метано-воздушной смеси 1:2.

Детальное сравнение кривых накопления промежуточных продуктов, полученных в реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием, показывает существенную разницу между ними. Если в реакторе, обработанном борной кислотой, скорость накопления достигает максимального значения после некоторого времени, т. е. реакция протекает с самоускорением—в продуктах реакции обнаружена H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,—то в реакторе, обработанном бромистым калием, скорость максимальна с самого начала реакции, но перекиси водорода обнаружить не удалось (рис. 4). Этого можно было ожидать, учитывая результаты по высокотемпературному окислению формальдегида в реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием [7, 10].

Из рис. 5 видно, что с ростом температуры выход формальдегида растет, достигая максимального значения—1,8%, а метилового спирта только 0,74% в расчете на исходный метан. Соотношение максимальных концентраций формальдегида и метилового спирта (рис. 3, кр. 2) подоб-

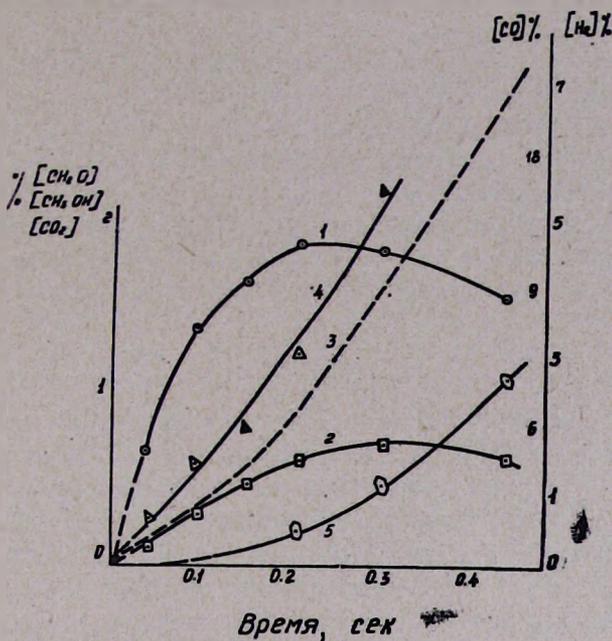


Рис. 4. Кинетика накопления формальдегида (1), метилового спирта (2), окиси углерода (3), двуокиси углерода (4), водорода (5) в реакторе, обработанном бромистым калием при 680°.

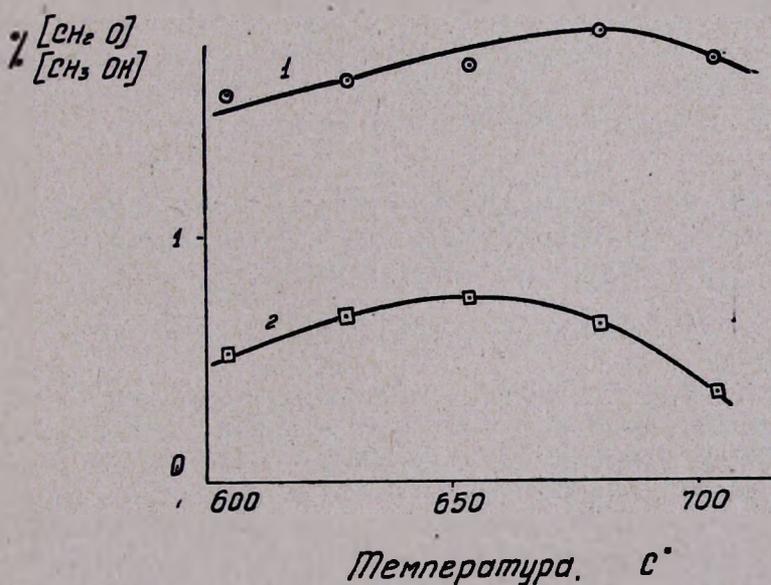
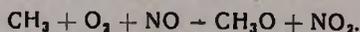


Рис. 5. Зависимость максимальных выходов формальдегида (1) и метилового спирта (2) от температуры в реакторе, обработанном бромистым калием.

но тому, что имеет место в реакторе, обработанном тетраборатом калия [8].

При переходе от 600 к 680° наблюдается незначительное изменение концентрации метилового спирта и только при 700°—спад до 0,35%. Кривые накопления CO, H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> и расхода CH<sub>4</sub> подобны соответствующим кривым, полученным в реакторе, обработанном борной кислотой, однако выходы этих продуктов ниже.

Значительное отличие абсолютных выходов метилового спирта в реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием, возможно, связано с взаимодействием метильных радикалов с NO по реакции



Действительно, в опытах с меньшим содержанием инициатора, в реакторе, обработанном борной кислотой, выход метилового спирта резко падает (~ в 3 раза) при незначительном изменении концентрации формальдегида. Очевидно, что в одинаковых условиях стационарные концентрации радикалов, в том числе и радикалов CH<sub>3</sub>, должны быть выше, чем в реакторе, обработанном бромистым калием. Уменьшение количеств образующихся окиси и двуокиси углерода в реакторе, обработанном бромистым калием, наряду со значительным выходом формальдегида, позволяет говорить о предпочтительном выборе такой обработки с целью более селективного окисления метана в формальдегид. Таким образом, полученные результаты еще раз свидетельствуют о значительном влиянии поверхности на кинетику окисления метана.

Большая или меньшая гибель радикалов приводит к заметному изменению кривых накопления как промежуточных, так и конечных продуктов. Подбором соответствующей поверхности реакционного сосуда можно регулировать направление реакции окисления.

**ՐՐՐԱԹԹՎՈՎ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴՈՎ ՄՇԱԿՎԱՍԾ ԱՆՈՒՆԵՐՈՒՄ  
ԱԶՈՏԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱՍԾ ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ  
ՌԵԱԿՑԻՍՅՈՒՆԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Վ. Թ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազոտի օքսիդներով հարուցված մեթանի օքսիդացման ռեակցիան բրոմթթվով և կալիումի բրոմիդով մշակված անոթներում 586—720°-ում: Հայտնաբերվել են միջանկյալ նյութեր՝ մրջնալոգեհիդ, մեթանոլ և ջրածնի գերօքսիդ, և վերջանյութեր՝ ածխածնի մոնօքսիդ և երկօքսիդ և ջրածին: Բրոմթթվով մշակված անոթում առաջանում են նշանակալի քանակով մրջնալոգեհիդ և մեթանոլ և տոկոսի հարյուրերորդականի չափով՝ ջրածնի գերօքսիդ: Ռեակցիայի ջերմաստիճանի բարձրանալու հետ մրջնալոգեհիդի և մեթանոլի քանակներն սկզբում ավելանում են, ապա նվազում: Կալիումի բրոմիդով մշակված անոթում, նշված պայմաններում ջրածնի գեր-

արսիղ շահատնարերվեց, մրջնակըեհիդի առավելագույն կոնցենտրացիան չի ուսվեց, իսկ մեթանոլինը նվազեց 2,2 անգամ, որը բացատրվում է այդ մակերեսի վրա ուղիկալնների մահանալով:

## THE STUDY OF KINETICS OF METHANE OXIDATION REACTION INITIATED BY NITROGEN OXIDE IN VESSELS TREATED WITH BORIC ACID AND POTASSIUM BROMIDE

V. T. MINASSIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetics of high temperature initiated methane oxidation in reactors treated with boric acid and potassium bromide has been studied. In the first case considerable quantities of formaldehyde, methyl alcohol and small quantities of hydrogen peroxide are formed. The accumulation occurs with autoacceleration. In the second case the rate is maximal from the beginning. The maximal concentration of formaldehyde is not changed, while the methyl alcohol concentration is noticeably decreased. No hydrogen peroxide is obtained under these conditions.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
2. S. Y. Mintoff, C. F. H. Tipper, Chemistry of Combustion Reaction, Butterworth, 1962.
3. G. H. M. Chamberlain, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. A215, 175 (1952).
4. D. E. Hoare, A. D. Walsh, 5-th Symposium on Combustion (Intern.), London, 1955, p. 467—474.
5. D. E. Cheaney, D. A. Davls, 7-th Symposium on Combustion (Intern.), Butterworth, London 1959, p. 183.
6. D. E. Hoare, Milne, Frans. Far. Soc., 63, № 1, 101 (1967).
7. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 191, № 1, 123, (1970).
8. А. В. Кармилова, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1956.
9. Н. С. Ениколопян, Н. А. Клейменов, А. В. Кармилова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖПХ, 32, 1132 (1954).
10. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 11, 1115 (1970).