ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 12, 1974

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.943+547.211

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА, ИНИЦИИРОВАННОЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

И. Г. БАБАТ и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 II 1974

Реакция окисления метана кислородом воздуха в присутствии малых добавок азотной кислоты изучалась в струе при времени контакта 0,001—1 сек. Как и в [1], реактором служила кварцевая трубка диаметром 1 *см*, вдоль оси которой был впаян тонкий кварцевый капилляр (в нем перемещалась термопара). Реактор наполнялся кварцевым боем и промывался тетраборатом калия.

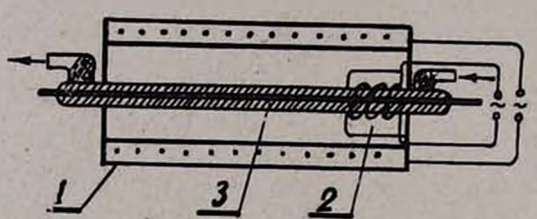

Рис. 1. Схема нагревателя: 1 — основная печь, 2 вспомогательный подогреватель, 3—реактор.

В работе [1] показано, что при малых временах контакта и концентрации азотной кислоты более 3% можно добиться больших выходов формальдегида, однако, при этом в результате выделения теплоты имели место локальные разогревы. С целью сокращения времени нагрева был изготовлен нагреватель, состоящий из двух элементов (рис. 1), что позволило добиться изотермичности процесса. Несколько иначе решалась проблема изотермичности реакции окисления метана [2].

Анализ проводился в основном хроматографически, ИКС методом и титрованием продуктов, поглощенных в скруббере, заполненном водой. В качестве хроматографа использовался ХЛМ-8М с двумя колонками: цеолитом и диатомитовым кирпичем, с нанесенным на него 20% дибутилфталата. На первой колонке разделялись и определялись H_2, O_2, N_2, CH_4, NO и CO, на второй—CH_2O, CH_3OH, CH_3NO_2. Пробы в хромато-

граф вводились непосредственно из реактора с помощью специального крана. Растворы, получающиеся в результате барботажа, а также продукты конденсации, полученные вымораживанием при температуре сухого льда, вводились в хроматограф шприцем. Так как общая концентрация поглощенных водой продуктов (H_2O, CH_2O, CH_3OH) не превышала 1%, анализ продуктов конденсации позволил на «ДПИ» определять 10^{-6} об. % (меньше 10^{11} частиц/$см^3$ при общем давлении 1 атм). Для ИКС анализа CH_4, CO, CO_2 использовались UR-20 и газоанализаторы ОА (21, 22, 23) 09. Титрованием определялись формальдегид и азотная кислота.

Таблица

Концентрации основных компонентов, об. %									
до реактора				после реактора					
CH_4	O_2	HNO_3	N_2	CH_2O	CO	CH_3OH	CH_3NO_2	H_2O	O_2
33,3	13,2	0,1	53	0,7	0,2	0,023	$4,5 \cdot 10^{-5}$	1,3	12

В таблице приведены концентрации основных компонентов. Условия проведения реакции (время контакта—0,1 сек., t—670°) выбраны таким образом, чтобы концентрация основного промежуточного продукта окисления —формальдегида, была максимальна, а воды и окиси углерода—минимальна.

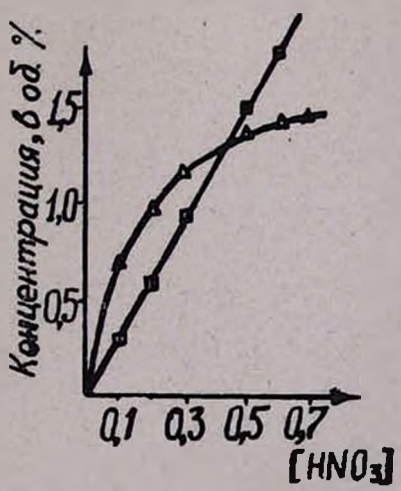

Рис. 2. Зависимость концентрации основных продуктов реакции CH_2O и CO от количества добавленного инициатора.

Нами показано, что скорость исчезновения азотной кислоты в условиях изучаемой реакции резко увеличивается по сравнению со скоростью ее распада в инертном газе. При проведении реакции в описанном реакторе при условиях и начальных концентрациях, приведенных в табли-

це, азотная кислота исчезает полностью, так, что pH конденсата становится равным 7,5—8 даже после многих часов барботажа и удается получить высококонцентрированные растворы формалина, не обладающие кислотностью.

Из рис. 2 следует, что выход формальдегида с увеличением концентрации инициатора замедляется и стремится к пределу—1,5 об. %. Увеличение выхода окиси углерода пропорционально добавленной HNO_3.

Для изучения кинетики при малых временах контакта мы проводили реакцию в узком и длинном капилляре. Условия тепло- и массопереноса в таком реакторе другие, чем в реакторе, описанном выше. В капиллярном реакторе стенка в кинетике процесса играет меньшую роль, чем в реакторе, наполненном кварцевым боем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. А. Шнайдер, О. А. Иванов, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 180, 626 (1968).
2. *A. Nemeth, R. F. Sowyer,* J. Phys. Chem., 73, 2421 (1969).
3. *E. M. Magee,* J. Phys. Chem., 67, 938 (1963).