

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.211+536.711

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ
 АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Г. Г. ТОРЧЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

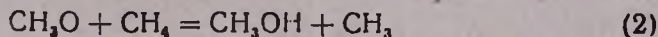
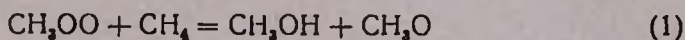
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VIII 1973

Изучена реакция окисления метана в условиях адиабатического сжатия в интервале 946—1250°К. Показано, что наряду с формальдегидом в значительных количествах образуется метиловый спирт. Рассмотрен механизм его образования.

Рис. 4, библи. ссылок 14.

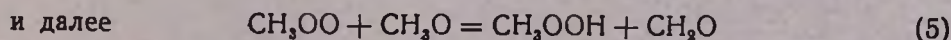
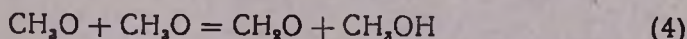
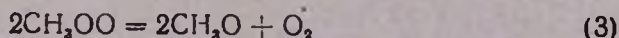
Основным промежуточным продуктом модельной реакции—окисления метана, согласно принятому механизму [1], является формальдегид. Между тем, данные, полученные при высоких давлениях показывают, что в продуктах реакции обнаруживается также метиловый спирт [2]. Выход его возрастает пропорционально давлению и в определенных условиях может превышать выход формальдегида [3]. В связи с этим Иост [4], а позже и Воеводский [5] постулируют следующую схему образования метилового спирта в реакции окисления метана:



Метиловый спирт в небольших количествах образуется также в инициированной окислами азота реакции окисления метана [6].

Недавно было показано, что метанол возникает и при фотохимическом окислении метана [7].

Исследование этого процесса методом вымораживания радикалов в интервале температур от комнатной до 300°С показало, что образование продуктов реакции, в том числе и метилового спирта, связано с взаимодействием между собой перекисных и возникающих в результате этого алкоксильных радикалов [8]:



Все эти данные указывают на то, что в механизме термического окисления метана реакции, приводящие к образованию метилового спирта, должны играть не второстепенную роль.

С целью получения сведений о механизме процесса в широком диапазоне изменения давления, температуры и состава реагирующей смеси в настоящей работе окисление метана изучено в условиях адиабатического сжатия.

В первой работе по изучению окисления метана в условиях адиабатического сжатия [9] были установлены оптимальные соотношения метана и кислорода (9%) в исходной смеси, при которых можно было получать наибольший выход формальдегида (2,2%). Смеси, содержащие кислород свыше 15%, воспламенялись.

Сообщалось также [10], что с изменением давления в широких пределах выход формальдегида проходит через два максимума. Однако в этих работах [9, 10] нет данных об образовании метилового спирта.

Методика эксперимента

Опыты проводились на установке адиабатического сжатия конструкции Рябинина [11].

Как было показано в [12], сжатие газов на этой установке подчиняется адиабате Пуассона и в условиях максимального сжатия температура может быть рассчитана графическим интегрированием уравнения

$$T = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T_0(\gamma - 1)} \quad \left(\text{с учетом температурной зависимости } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \right).$$

В настоящей работе температура рассчитывалась этим же методом. Значения теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции для различных температур брались из таблиц [13].

Опыты проводились со смесью метан—кислород в соотношении 9:1. Использовался специально очищенный метан. Процесс сжатия осуществлялся с помощью алюминиевого поршня весом 54 г в стволе длиной 36 см и диаметром 26 мм. Температура ствола поддерживалась постоянной (25°C).

Как показали опыты, основными продуктами реакции в интервале максимальных степеней сжатия от $\alpha_m = 237$ до $\alpha_m = 420$ являются CH_2O , CH_3OH , CO , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Формальдегид определялся фотоколориметрически с применением хроматроповой кислоты в конденсате, полученном растворением прореагировавших газов в воде. Остальные продукты анализировались хроматографическим методом. Хроматографы предварительно были прокаливаны с помощью газовых смесей известного состава.

Метиловый и этиловый спирты разделялись на колонке длиной 2,4 м (β, β' -дипропионитриловый эфир на целите), при температуре колонки 40°. Детектор—пламенно-ионизационный.

Разделение H_2 , CO и O_2 осуществлялось на колонке, заполненной молекулярным ситом ($5\text{\AA}$), при 100° . Детектором в этом случае служил катарометр. CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 разделялись на колонке, заполненной силикагелем при 76° . Детектор—пламенно-ионизационный.

Количество реакционной воды вычислялось путем сведения баланса по продуктам реакции. В изученном интервале степеней сжатия двуокись углерода, перекись водорода и гидроперекись метила не были обнаружены. Двуокись углерода в продуктах реакции не была обнаружена также в работе [10].

Результаты опытов и их обсуждение

Образование формальдегида наблюдается при максимальных степенях сжатия $\alpha_m=237$, т. е. при $T=946^\circ K$ и выше. С увеличением степени сжатия выход формальдегида растет и при $\alpha_m=297$ ($T=991^\circ K$) достигает максимального значения—0,26% (от общего объема газа). Далее, с повышением степени сжатия концентрация формальдегида падает, стремясь к некоторому пределу при $\alpha_m=340$.

Другой первичный продукт окисления метана—метиловый спирт—

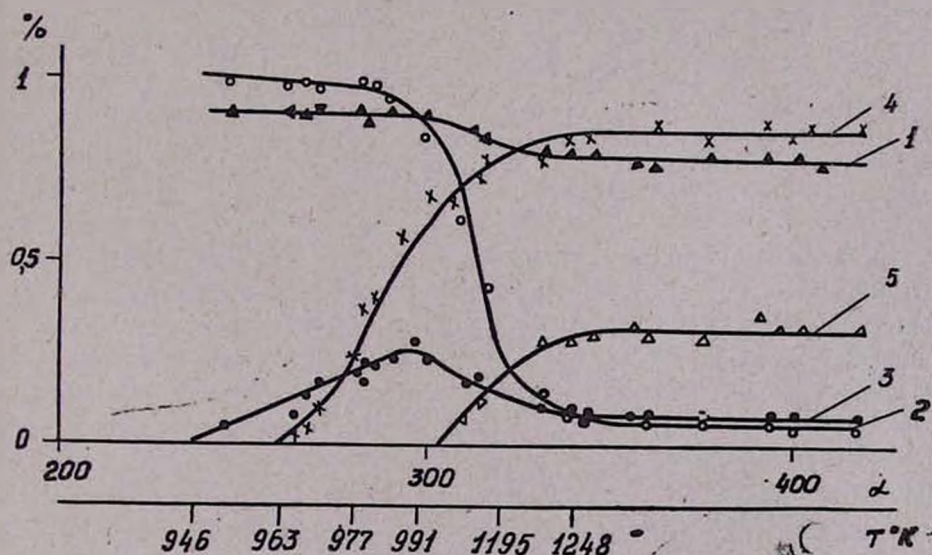


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов реакции и расходования исходных веществ от максимальной степени сжатия: 1 — $CH_4 \times 10^{-2}$; 2 — $O_2 \times 10^{-1}$; 3 — CH_2O ; 4 — CH_3OH ; 5 — $C_2H_5OH \times 10$.

появляется при несколько больших максимальных степенях сжатия и, соответственно, больших температурах ($\alpha_m=262$ и $T=963^\circ K$). Повышение степени сжатия в этом случае приводит к более резкому возрастанию выхода, стремящемуся к пределу при $\alpha_m=340$, $T=1245^\circ K$ (рис. 1).

Из приведенных данных видно, что максимальный выход метилового спирта в ~ 3 раза превышает максимальный выход формальдегида. Появление H_2 , CO и крекинговых продуктов— C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 наблюдается начиная с $\alpha_m = 297$, т. е. в условиях, когда достигается максимальный выход формальдегида (рис. 2 и 3). В продуктах реакции обнаружен, правда в малых количествах, также этиловый спирт (рис. 1), по-видимому, в результате дальнейшего окисления продуктов крекинга.

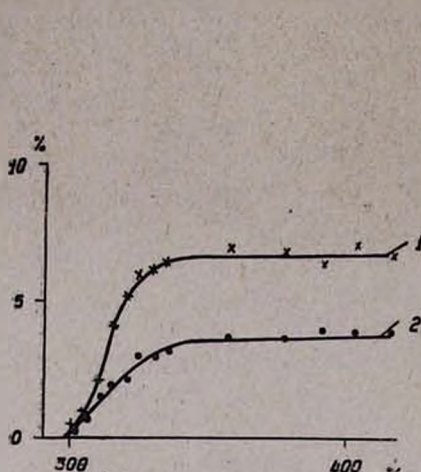


Рис. 2. Зависимость выходов CO (1) и H_2 (2) от максимальной степени сжатия.

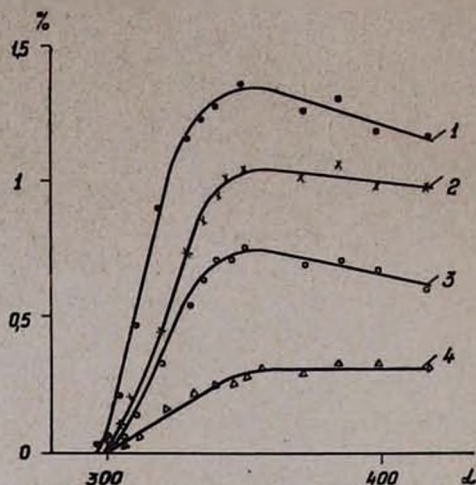
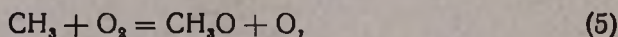


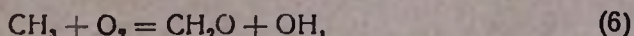
Рис. 3. Зависимость выхода продуктов крекинга от максимальной степени сжатия: 1— C_2H_6 ; 2— $C_2H_4 \times 4$; 3— $C_2H_2 \times 4$; 4— $C_3H_6 \times 10$.

Исходя из результатов, приведенных на рис 3, можно предположить, что при высоких степенях сжатия источником образования формальдегида, помимо метана, могут служить другие углеводороды—продукты окислительного крекинга метана. Опыты, проведенные в широком диапазоне изменения максимальных степеней сжатия, показали, что, начиная с $\alpha_m = 624$ и выше, наблюдается вторая область образования формальдегида. Как отмечалось выше, две температурные области возникновения формальдегида были обнаружены также в [10]. Высокие выходы формальдегида (2,2%) [9], очевидно, связаны с тем, что окисление метана здесь изучалось при высоких степенях сжатия ($\alpha_m = 300 + 300$). Нас интересовали закономерности накопления продуктов реакции окисления метана, но не продуктов его крекинга. Поэтому вторая область возникновения формальдегида в данной работе подробно не изучена.

Основываясь на совокупности полученных экспериментальных результатов, можно обсудить возможные пути образования спирта. Возникновение его при изученных температурах нельзя связать с реакцией



т. к. она должна протекать намного медленнее другого процесса:

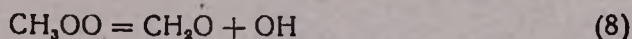


который, согласно принятому механизму окисления метана, является единственным источником образования формальдегида. Энергия активации реакции (5) составляет $34,4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [14, 15], и если предположить, что процесс протекает без больших стерических затруднений, то константу ее скорости можно принять равной $K_5 = 10^{-11} \exp \cdot (-34400/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Согласно [1] — $K_5 = 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. При $\alpha_m = 278$ ($T = 974^\circ\text{K}$) отношение скоростей (5) и (6) составит $\frac{W_5}{W_6} = \frac{K_5}{K_6} \approx 2,14 \cdot 10^{-6}$.

Отношение продуктов в оценке изменится, если принять другие значения констант скорости реакций (5) и (6). В связи с этим рассмотрим как в [1] было получено значение K_6 . Согласно Семенову [1], брутто процесс (6) протекает в две стадии. Метильные радикалы вначале превращаются в перекисные



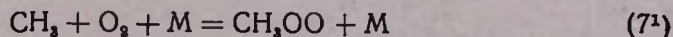
которые затем изомеризуются и распадаются на формальдегид и гидроксильный радикал:



Пользуясь величиной $K_7 = 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и оценивая энергию активации мономолекулярного акта (8) в 20 ккал/моль показано [1], что при температурах выше 400°C в этой последовательности лимитирующей является стадия (7). Исходя из этого сделан вывод, что брутто процесс (6) тоже должен протекать с константой скорости $\sim 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Однако энергия активации реакции (8) оценена по данным фотохимического окисления пропана на основании предположения об образовании продуктов реакции путем изомеризации и распада перекисных радикалов и бимолекулярного взаимодействия их с исходным углеводородом.

Между тем, недавно было показано, что при фотохимическом окислении метана [8] образование продуктов в этих условиях связано с взаимодействием радикалов между собой по схеме (3), (4), а не с реакцией (8). Энергия активации (8), по-видимому, гораздо больше 20 ккал моль .

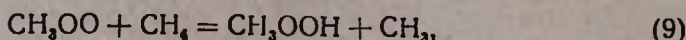
Тем не менее оценка, приведенная выше, показывает, что возникающие в процессе окисления метильные радикалы во всех случаях будут быстрее превращаться в перекисные, чем реагировать по каналу (5). Заметим, что образование перекисных радикалов по тримолекулярному механизму



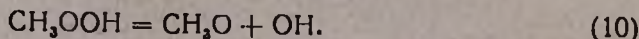
будет протекать столь же быстро, т. к. концентрации третьей частицы в условиях наших экспериментов высокие и достигают $\sim 5 \cdot 10^{21} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$ [константа скорости (7') составляет $10^{-31} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$].

Таким образом, возникновение метилового спирта, как и формальдегида, следует связать с реакциями перекисных радикалов.

Предположим, что спирт образуется в результате столкновения перекисных радикалов с метаном; при этом либо по схеме (1) возникают спирт и спиртовый радикал, либо взаимодействие перекисных радикалов с метаном приводит к появлению гидроперекиси метила



которая далее распадается на метоксильный и гидроксильный радикалы:



О константе скорости процесса (1) в литературе нет данных.

Вместе с тем надо полагать, что столь сложный процесс должен протекать труднее реакции (9). Поэтому скорость образования спирта не может быть больше ее скорости. Для константы скорости реакции (9) нет достоверных данных. Известно, что аналогичная реакция радикала HO_2 с H_2 протекает с энергией активации $24 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель константы скорости ее составляет $10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [15]. Если считать, что энергия активации (9) составляет даже $15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (по данным [8], она должна быть не меньше этой величины), то при $\alpha_m = 278$ ($T = 974^\circ\text{K}$) $K_9 = 4,36 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и концентрация перекисных радикалов оказывается достаточно высокой, чтобы протекала реакция (3).

Действительно, по данным анализа, при $\alpha_m = 278$ концентрации спирта и формальдегида равны друг другу и в газе при атмосферном давлении составляют $5,25 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$. В момент максимального сжатия их концентрации должны быть в 275 раз больше — $1,459 \cdot 10^{-5}$ или $8,76 \cdot 10^{18} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$. Время пребывания газа при высоких температурах не превышает $2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$. Следовательно, скорость накопления спирта и альдегида при $\alpha_m = 278$ составляет $4,38 \cdot 10^{21} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$. Отсюда

$$(\text{CH}_3\text{OO}) = 1,8 \cdot 10^{18} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}.$$

При этих концентрациях реакция (3) может обеспечить экспериментально измеренные скорости образования спирта ($K_3 = 10^{-10} \div + 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$).

Возникновение формальдегида при этом можно связать с реакцией распада метоксильных радикалов



протекающей с энергией активации $\sim 30 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [15]. Наблюдаемая на опыте прямолинейная зависимость отношений выходов спирта и

формальдегида от концентрации метана может быть результатом конкуренции реакций (2) и (11) (рис. 4).

Образование спирта объяснить реакциями (9) и (10) трудно еще и потому, что в этих условиях процесс окисления метана должен был характеризоваться довольно высокой скоростью вырожденного разветвления и при временах сжатия в $\sim 10^{-3}$ сек исходные вещества выгорели бы полностью. Это можно показать, воспользовавшись уравнением скорости $W = Ne^{\tau t}$, которым должен описываться процесс на начальных стадиях превращения. В нашем случае фактор разветвления может быть представлен соотношением

$$\tau = a_p \nu - a_r,$$

где a_p — кинетический коэффициент скорости вырожденного разветвления, в данном случае K_{10} , a_r — кинетический коэффициент скорости гибели перекиси, т. е. реакции гомогенного и гетерогенного расходования перекиси, не приводящей к образованию свободных радикалов, ν — длина ординарной цепи.

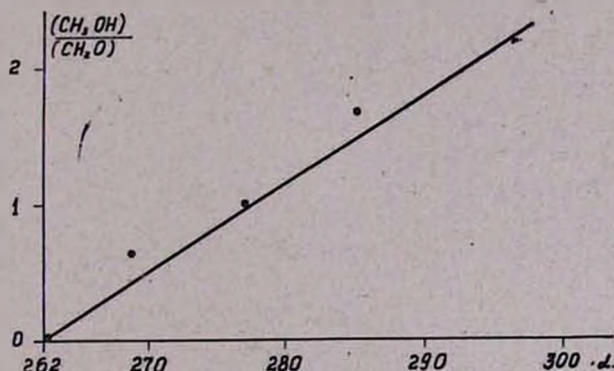


Рис. 4. Зависимость отношения выходов метилового спирта и формальдегида от максимальной степени сжатия.

Принимая, что $\nu \approx 100$ [1], а распад перекиси протекает с энергией активации не менее $35 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (как это принято считать), пренебрегая a_r по сравнению с $a_p \nu$ при $a_m = 278$, т. е. $T = 974^\circ \text{K}$, получим

$$\tau = \nu K_{10} \approx 1,6 \cdot 10^7.$$

Это означает, что изменение скорости процесса в „е“ раз должно было наблюдаться уже при $t \approx 10^{-7}$ сек, а при временах $\sim 10^{-3}$ сек, процесс закончился бы. Между тем, судя по данным рис. 1, при $a_m = 278$ израсходовано всего лишь $\sim 0,3\%$ исходного вещества.

ՄԵԹԱՆԻ ՕԳՄԻԴԱՑՈՒՄ ԱԴԻԱԲԱՏԻԿ ՍԵՂՄՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Հ. Գ. ԹՈՐՉԻԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇԻԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացման ռեակցիան ադիաբատիկ սեղմման պայմաններում, $946-1250^{\circ}\text{K}$ ջերմաստիճանային միջակայքում:

Ցույց է տրված, որ ֆորմալդեհիդի հետ միասին առաջանում է մեթանոլ, որի առավելագույն ելքը գերազանցում է ֆորմալդեհիդի ելքին:

Ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացման կրեկինգի արգասիքների կուտակումը: Առավելագույն սեղմման աստիճանի մեծացման հետ կրեկինգի արգասիքները ներգործում են օքսիդացման պրոցեսի վրա:

Քննարկված են ադիաբատիկ սեղմման պայմաններում մեթանոլի առաջացման հնարավոր ուղիները:

OXIDATION OF METHAN UNDER ADIABATIC COMPRESSION CONDITIONS

H. G. TORCHIAN, A. H. MANTASHIAN and A. B. NALBANDIAN

Oxidation of methane has been studied under adiabatic compression conditions at $946-1250^{\circ}\text{K}$.

It has been shown, that together with formaldehyde methyl alcohol is also formed in higher fields than that of formaldehyde.

Accumulation of the products of cracking has been studied, as a function of maximal degree of the compression.

The possible ways of formation of methyl alcohol under adiabatic compression conditions has been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. D. M. Newitt, A. E. Haffner, Proc. Roy. Soc., A 134, 591 (1932).
3. D. M. Newitt, P. Szego, Proc. Roy. Soc., A154, 329 (1936).
4. W. Jost, Z. Elektrochem., 41, 232 (1935).
5. В. В. Воеводский, Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1954.
6. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 30, 798 (1959).
7. М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 821 (1966).
8. А. А. Манташян, М. А. Бейбутия, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).
9. А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин, ЖФХ, 32, 2242 (1958).
10. М. С. Фурман, Д. С. Циклис, ДАН СССР, 91, 597 (1953).
11. Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461 (1952), Ю. Н. Рябинин, Газы при больших плотностях и высоких температурах, Физматгиз, М., 1959.
12. А. М. Маркевич, В. В. Азатян, Н. С. Соколова, Кня. и кат., 3, 431 (1962).
13. JANAF, Thermochemical Data, Compiled and Calculated by the Dow Chemical Company Thermal Laboratory, Midland, Michigan.
14. В. В. Воеводский, Р. И. Солоухин, ДАН СССР, 161, 1118 (1965).
15. В. Н. Кондратьев, Спр. «Константы скорости газозафазных реакций», Изд. «Наука», М., 1971.