ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 6, 1975

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.211+536.711

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 X 1974

Исследовано влияние концентрации реагентов на реакцию окисления метана в условиях адиабатического сжатия.

Показано, что с уменьшением содержания реагентов в исходной смеси максимальная концентрация метилового спирта падает, в то время как максимальная концентрация формальдегида заметно не меняется.

Установлено, что концентрация формальдегида с увеличением степени сжатия проходит через два максимума. Этот факт объяснен изменением механизма вырожденного разветвления.

Рис. 5. табл. 1, библ. ссылок 6.

Ранее сообщалось [1], что при окислении метана в условиях адиабатического сжатия наряду с формальдегидом образуется метиловый спирт, максимальный выход которого в несколько раз превышает выход формальдегида.

В настоящей работе подробно изучены закономерности процесса при различных концентрациях исходных веществ. Опыты проводились на установке конструкции Рябинина [2].

Оставляя постоянным соотношение метана и кислорода ($CH_4:O_2=9:1$), исходную смесь разбавляли инертным газом—аргоном. Концентрация аргона варьировалась от 20 до 80%. Составы смесей контролировались хроматографически. Методики эксперимента и хроматографического анализа продуктов подробно описаны в [1].

Зависимости изменения концентраций продуктов окисления, а также метана и кислорода в реагирующей смеси от максимальной степени сжатия (α) для трех смесей представлены на рис. 1—3.

С повышением концентрации аргона в исходной смеси реакция окисления начинается при более низких степенях сжатия. Однако при этом имеет место повышение температуры реакции. Например, при содержании аргона~20% образование продуктов реакции наблюдается, начиная с $\alpha=137$, $T=980°K$ (рис. 1), в то время как в случае неразбавленной

смеси—при $\alpha=237$, $T=946°K$ [1]. Наблюдаемая зависимость, очевидно, является результатом уменьшения концентрации реагентов. Отметим, что при разбавлении смеси аргоном уменьшается теплоемкость смеси и поэтому нужные температуры достигаются при значительно более низких степенях сжатия.

В продуктах реакции во всех случаях вначале появляется формальдегид и только с повышением максимальной степени сжатия α (температуры) обнаруживаются метиловый спирт, окись углерода, водород, а также ряд углеводородов—продуктов окислительного крекинга.

Наряду с этим в опытах с разбавленными смесями наблюдается новое явление. С увеличением α концентрация формальдегида возрастает, проходит через максимум и затем падает до некоторого минимального значения. Дальнейшее увеличение α снова приводит к возрастанию концентрации формальдегида. С достижением второго максимального значения концентрация формальдегида снова падает. В этих условиях во всех разбавленных смесях концентрация метилового спирта непрерывно возрастает, достигает предельного значения и далее также уменьшается.

С повышением степени сжатия непрерывно возрастает также расход исходных веществ.

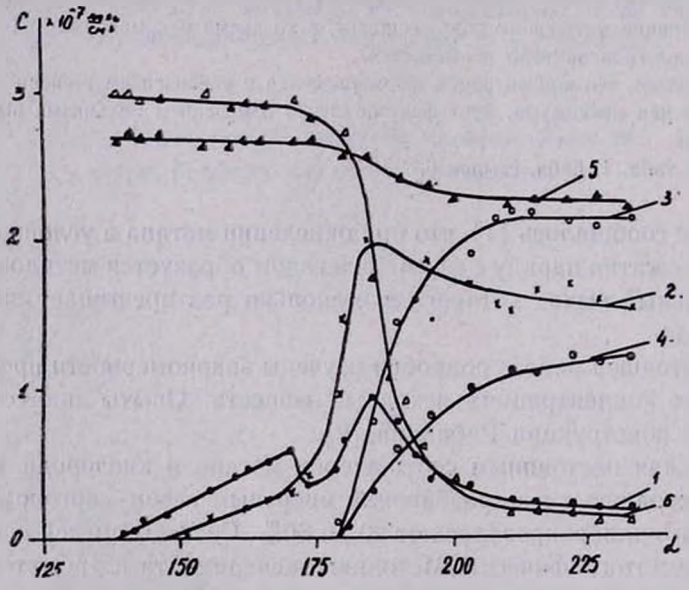

Рис. 1. Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции окисления метана от максимальной степени сжатия (α) для смеси состава: $Ar:CH_4:O_2=19{,}88:72{,}108:8{,}012$. 1 — CH_2O, 2 — CH_3OH, 3 — $CO\cdot10$, 4 — $H_2\cdot10$, 5 — $CH_4\cdot100$, 6 — $O_2\cdot10$.

Интересно отметить, что по мере разбавления реагирующей смеси минимум на кривой формальдегида сглаживается. Особенно четко это видно при 80% содержании аргона в исходной смеси (рис. 3). С увеличением разбавления максимальная концентрация спирта в продуктах

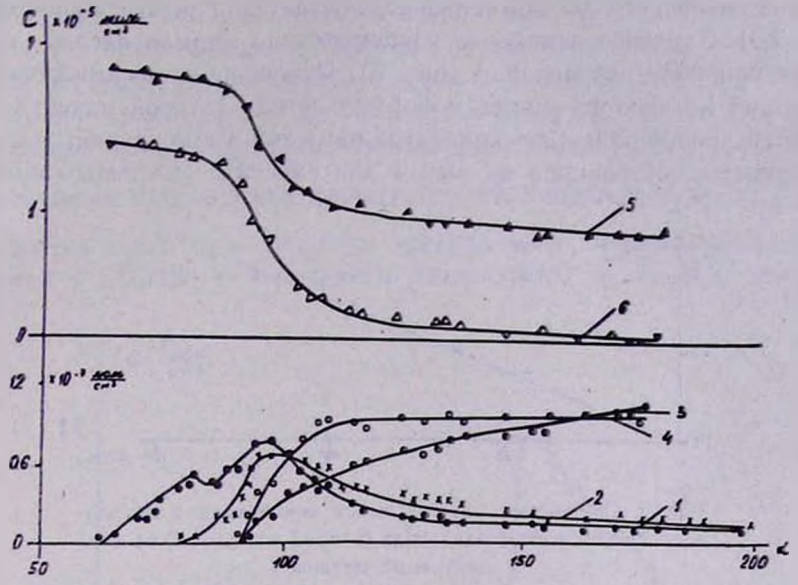

Рис. 2. Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции окисления метана от максимальной степени сжатия (ε) для смеси состава: $Ar : CH_4 : O_2 = 50{,}12 : 44{,}892 : 4{,}988$. 1 — CH_2O, 2 — CH_3OH. 3 — $H_2 \cdot 10$, 4 — $CO \cdot 10$, 5 — CH_4. 6 — $O_2 \cdot 0{,}11$.

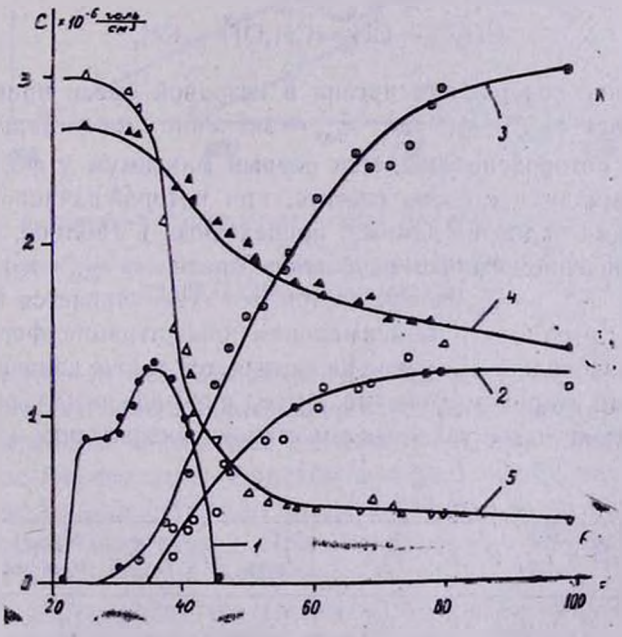

Рис. 3. Изменение концентрации исходных веществ и продуктов реакции окисления метана от максимальной степени сжатия (ε) для смеси состава $Ar : CH_4 : O_2 = 80{,}03 : 17{,}98 : 1{,}99$. 1 — $CH_2O \cdot 10^{-2}$, 2 — $CO \cdot 0{,}247$, 3 — H_2, 4 — $CH_4 \cdot 2{,}25$, 5 — $O_2 \cdot 0{,}25$.

реакции уменьшается, а формальдегида остается практически постоянной (рис. 1,2). Заметное изменение концентрации формальдегида наблюдается при 80% разбавлении (рис. 3). Отношение максимальных концентраций метилового спирта и формальдегида (второй максимум) изменяется пропорционально концентрации метана в исходной смеси. Эта зависимость, построенная на рис. 4 для смесей с различным содержа-

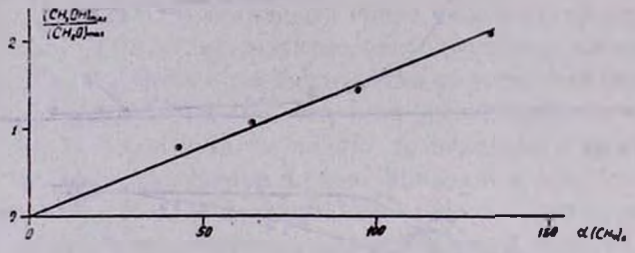

Рис. 4. Отношение максимальных концентраций метилового спирта и формальдегида (второй максимум) от концентрации метана.

нием аргона, свидетельствует об образовании метилового спирта и формальдегида по схеме (1) и (2)

$$CH_3O = CH_2O + H \qquad (1)$$

$$CH_3O + CH_4 = CH_3OH + CH_3 \qquad (2)$$

Увеличение содержания аргона в исходной смеси приводит также к уменьшению $\alpha'_{max} - \alpha_0$, где α'_{max} — значение максимальной степени сжатия, при которой наблюдается первый максимум у формальдегида, а α_0—максимальная степень сжатия, при которой начинается реакция окисления. Как видно из данных, приведенных в таблице, несмотря на то, что с увеличением степени разбавления разность $\alpha'_{max} - \alpha_0$ уменьшается, тем не менее $T'_{max} - T_0$ увеличивается, т. е. увеличивается температура, при которой достигается максимальная концентрация формальдегида. От степени разбавления заметно не изменяется также концентрация формальдегида на втором максимуме. Выход формальдегида, рассчитанный на метан, возрастает с увеличением степени разбавления (табл.)

Таблица

Ar, %	$\alpha'_{max} - \alpha_0$	T'_{max} K	T_0 K	$T'_{max} - T_0$	Конц. CH_2O на I, *моль/мл*	Выход CH_2O на I_{max}, %
20	33	1018,5	980	39,5	$5{,}39 \cdot 10^{-9}$	0,20
30	28	1044,0	990	54,0	$5{,}28 \cdot 10^{-8}$	0,23
40	25	1032,0	1019	63,0	$5{,}43 \cdot 10^{-8}$	0,27
50	20	1131,0	1060	71,0	$5{,}54 \cdot 10^{-8}$	0,33

На рис. 5 приводятся данные, полученные при различных скоростях изменения температуры, свидетельствующие о том, что появление двух максимумов на кривой накопления формальдегида не является результатом влияния на процесс неизотермических условий. Действительно, изменение веса поршня от 54 (рис. 1) до 182 *г* (рис. 5) не привело к изменению вида кривой зависимости концентрации формальдегида от степени сжатия, в то время как, согласно расчету, степень неизотермичности $\left(\varphi = \frac{dT}{dt}\right)$ уменьшается в 1,8 раза. Остается предположить, что появление двух максимумов связано с изменением химического механизма процесса.

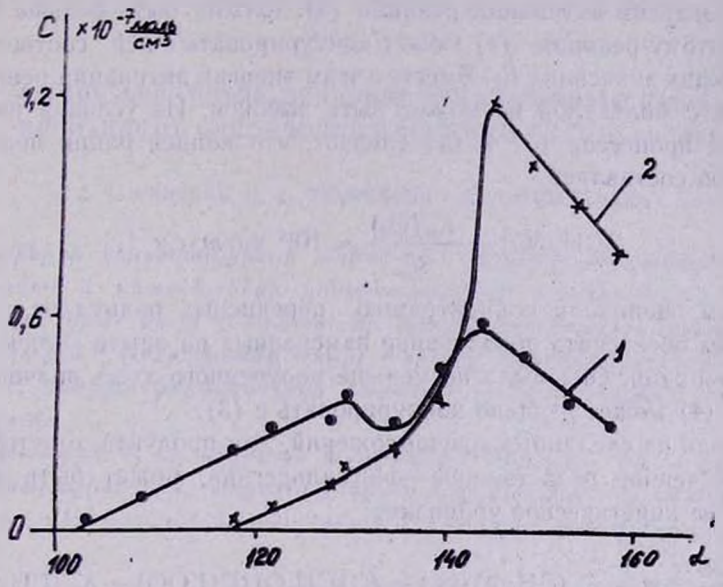

Рис. 5. Влияние скорости изменения температуры $\left(\varphi = \frac{dT}{dt}\right)$ на окисление метана для смеси состава: $Ar : CH_4 : O_2 = 19{,}88 : 72{,}108 : 8{,}012$; вес поршня 182 *г*.

Исходя из того, что формальдегид является главным промежуточным продуктом, ответственным за вырожденное разветвление [3—5], изменение закономерностей накопления его можно связать с изменением акта вырожденного разветвления. Обратим внимание на то, что зависимость концентрации формальдегида от степени сжатия после первого максимума становится более резкой. При этих степенях сжатия круче возрастают также концентрация метилового спирта и расход исходных веществ. Если предположить, что в процессе окисления метана в наших условиях с реакцией вырожденного разветвления

$$CH_2O + O_2 = CHOHO_2 \qquad (3)$$

может конкурировать другая реакция размножения активных центров

$$CH_2O + CH_3OO = CH_3OOH + CHO \quad (4)$$

$$CH_3OOH = CH_3O + OH. \quad (4')$$

то в результате изменения параметров процесса возможно изменение механизма вырожденного разветвления. Для константы скорости реакции (3) в [3] приводится значение $K_3 = 5 \cdot 10^{-13} \exp(-32000/RT)$ *см*$^3 \cdot$ *част* $\cdot$ $\cdot$ *сек*$^{-1}$. Реакции (3) и (4,4′) могут конкурировать в условиях наших экспериментов ($T = 1000°$K, $[O_2] = 10^{20}$ *част/см*^{3}), если энергия активации реакции (4) составляет ~ 10 *ккал/моль*$^{-1}$ при предэкспоненциальном множителе константы скорости $K_0 = 10^{-11}$ *см*$^3 \cdot$ *част*$^{-1} \cdot$ *сек*$^{-1}$. Реально энергия активации реакции (3) должна быть больше 32 *ккал/моль*, поэтому реакция (4) может конкурировать с ней соответственно при больших значениях E_4. Вместе с этим энергия активации реакции (4) радикала с молекулой не может быть высокой. Из условия равенства скоростей процессов (3) и (4) следует, что концентрация перекисных радикалов составляет

$$[CH_3OO] = \frac{K_3(O_2)}{K_4} \simeq 10^{14} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (I)$$

В [1] мы оценивали концентрацию перекисных радикалов, которая могла бы обеспечить образование измеренных на опыте количеств продуктов реакции. Она была не меньше полученного здесь значения, т. е. реакция (4) может реально конкурировать с (3).

Исходя из сделанных предположений, для продукта, ответственного за вырожденное разветвление—формальдегида, может быть записано следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{d(CH_2O)}{dt} = a - K_3(CH_2O)(O_2) - K_4(CH_2O)(CH_3OO) - K_r(CH_2O), \quad (II)$$

где a—скорость образования формальдегида, включающая концентрацию радикалов $a = a'(R)$ (концентрации различных радикалов в процессе должны быть пропорциональны друг другу [4]), K_r—константа скорости гетерогенной гибели формальдегида.

Максимальная концентрация формальдегида, согласно (II), определится соотношением

$$(CH_2O)_{max} = \frac{a}{K_3(O_3) + K_4(CH_3OO) + K_r}. \quad (III)$$

В условиях, когда разветвления связаны с реакцией (3), максимальная концентрация формальдегида будет

$$(CH_2O)'_{max} = \frac{a}{K_3(O_2) + K_r}. \quad (IV)$$

Когда реакция (4) протекает быстрее (3), максимальная концентрация формальдегида определится соотношением

$$(CH_2O)^{'}_{max} = \frac{a}{K_и - (CH_3OO) + K_r}. \qquad (V)$$

Сравнивая полученные выражения, можно придти к выводу, что $(CH_2O)^{'}_{max}$ должна иметь более резкую температурную зависимость, чем $(CH_2O)^{'}_{max}$, т. к. E_3 значительно больше E_4. Отсюда можно полагать, что до первого максимума разветвления, в основном, обусловливаются схемой (3), а после—(4).

Наличие минимума на кривой изменения концентрации формальдегида может быть следствием комплексного изменения параметров реакции (температуры, концентрации реагентов, времени сжатия и т. д.).

ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ՝ ԱԴԻԱԲԱՏ ՍԵՂՄՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Հ. Գ. ԹՈՐՉՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ռայբինինի կոնստրուկցիայի ադիաբատ սեղմման սարքավորման վրա հետազոտված է ռեագենտների կոնցենտրացիայի ազդեցությունը մեթանի օքսիդացման վրա։ Ցույց է տրված, որ ելային խառնուրդում ռեագենտների պարունակության փոքրացմամբ մեթիլ սպիրտի մաքսիմալ կոնցենտրացիան բնկնում է, մինչդեռ ֆորմալդեհիդի մաքսիմալ կոնցենտրացիան նշանակալի չի փոխվում։

Հաստատված է, որ սեղմման աստիճանի մեծացման հետ ֆորմալդեհիդի կոնցենտրացիոն կորը անցնում է երկու մաքսիմումով։ Այդ երևույթը բացատրված է վերասերված ճյուղավորման մեխանիզմի փոփոխմամբ։

THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF REAGENTS ON THE OXIDATION OF METHANE UNDER ADIABATIC COMPRESSION CONDITIONS

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

The influence of the concentration of reagents on the oxidation of methane has been studied under adiabatic compression conditions in Raybinin's equipment.

It has been shown, that with the addition of an inert gas to the mixture the maximal concentration of methyl alcohol decreased, while that of formaldehyde was not noticably changed. It has been established, that the curve representing the dependance of formaldehyde yield from the maximal degree of compression, have two maxima. This may be explained by the suposition that the mechanism of the degenerated branching is changing.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Г. Торчян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 27, 271 (1974).
2. *Ю. Н. Рябинин*, ЖЭТФ, 23, 461 (1952).
3. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 582.
4. *Н. С. Ениколопян*, ЖФХ, 30, 769 (1956).
5. *Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян*, ЖФХ, 31 851 (1957).
6. *В. В. Воеводский, В. И. Веденеев*, ДАН СССР, 106, 679 (1956).