ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 7, 1976

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2+547.261

ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНОЛА

К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VI 1975

Изучена стадия зарождения цепи в реакции окисления метанола в температурном интервале 500—730°С. Показано, что при 500—620° зарождение протекает по гетерогенному, а при 620—730° — преимущественно по гомогенному механизму. При низких температурах идет реакция $CH_3OH+O_2 \rightarrow \dot{C}H_2OH+\dot{H}O_2$, при высоких — наряду с ней также реакция $CH_3OH+O_2 \rightarrow CH_3\dot{O}+\dot{H}O_2$. Вклад последней с ростом температуры возрастает.

Рис. 3, библ. ссылок 6.

С помощью кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [1, 2] нами изучалась стадия зарождения цепи при окислении метилового спирта. Исходя из анализа литературных данных, в работе [3] приведена схема окисления метанола, где в качестве реакции инициирования предлагается реакция

$$CH_3OH + O_2 \longrightarrow \dot{C}H_2OH + \dot{H}O_2 \qquad (1)$$

Экспериментальная часть

В настоящей работе для изучения стадии зарождения цепи смесь, содержащая метанол и кислород в одинаковых количествах, пропускалась через обогреваемую кварцевую трубку диаметром 8 *мм*. Образовавшиеся радикалы вымораживались из зоны реакции на охлаждаемой жидким азотом поверхности и регистрировались ЭПР спектрометром. Реагирующая смесь готовилась в колбах. Исследования проводились при низких давлениях (0,5—0,15 *тор*) и больших линейных скоростях потока, что исключало развитие цепей; область изучаемых температур 500—730°С. Реактор предварительно промывался плавиковой кислотой для уменьшения гетерогенной рекомбинации радикалов.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена кинетика накопления радикалов для 730 и 680°С при давлении 0,15 *тор* в зоне реакции. Экспериментальные данные по скоростям накопления радикалов в зависимости от температуры в координатах Аррениуса приведены на рис. 2, из которого видно, что точки ложатся на две прямые. Энергии активации, определенные из наклонов этих прямых, оказываются равными $E_{эфф} = 6 \div 8$ *ккал/моль* в интервале 500—620° и 47 *ккал/моль* в области высоких температур. Аналогичная закономерность была установлена при изучении стадии зарождения цепей реакций окисления водорода, предельных углеводородов и распада некоторых галоидалкилов [4, 5]. Такое явление было объяснено наличием двух механизмов зарождения цепи: высокотемпературного — гомогенного, и низкотемпературного — гетерогенного. Таким образом, при низких температурах в реакции окисления метанола зарождение цепи осуществляется по гетерогенному, а при высоких — по гомогенному механизму. Увеличение отношения S/V с помощью заполнения реактора кварцевой насадкой привело к росту интенсивности сигнала в низкотемпературной области и к падению в высокотемпературной. Однако в связи с плохой воспроизводимостью кинетические измерения сделать не удалось.

Для исследования влияния материала поверхности реактора на стадию зарождения цепи реактор был покрыт пленкой серебра по методу изготовления промышленных катализаторов.

На рис. 2 для сравнения приводятся температурные зависимости накопления радикалов в координатах Аррениуса в реакторах, обработанных HF и $AgNO_3$. Как видно из рисунка, область гомогенного зарождения параллельно смещается в сторону низких температур, что, возможно, связано с уменьшением гибели радикалов на поверхности, обработанной $AgNO_3$.

Нами было замечено, что спектр вымороженных радикалов при высоких температурах идентичен суммарному спектру перекисных радикалов [6]. С понижением температуры спектр становился более похожим на спектр радикала $\dot{H}O_2$. Кроме того, при оценке $E_{ист}$ с учетом гибели радикалов в области высоких температур оказалось, что она несколько выше эндотермики процесса (1). Исходя из кинетических данных и рассмотрения спектров нами было сделано предположение, что при более высоких температурах в зарождение цепи наряду с реакцией (1) вносит свой вклад также реакция

$$CH_3OH + O_2 \longrightarrow CH_3\dot{O} + H\dot{O}_2 \qquad (2)$$

С повышением температуры этот вклад должен расти.

Для проверки этого предположения были сделаны эксперименты по окислению дейтерозамещенных соединений CD_3OH и CH_3OD. Известно, что спектры радикалов $\dot{H}O_2$ и $\dot{D}O_2$ отличаются по ширине и числу расщеплений. Спектр радикала $\dot{D}O_2$ уже спектра $\dot{H}O_2$. Следовательно, если

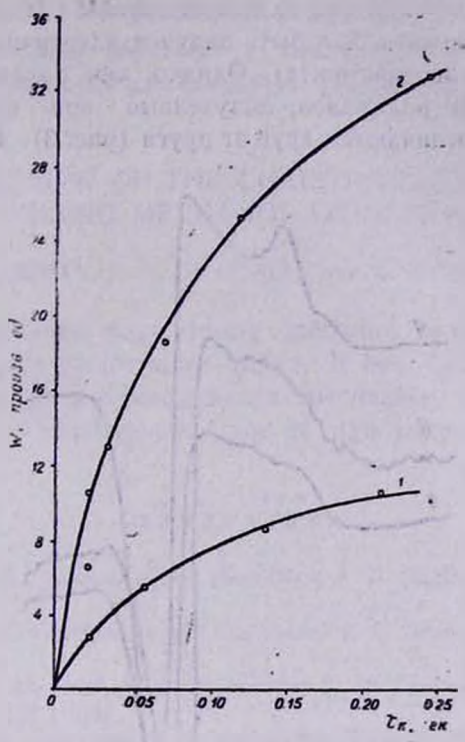

Рис. 1. Кинетика накопления перекисных радикалов при: 1 — 680, 2 — 730°С.

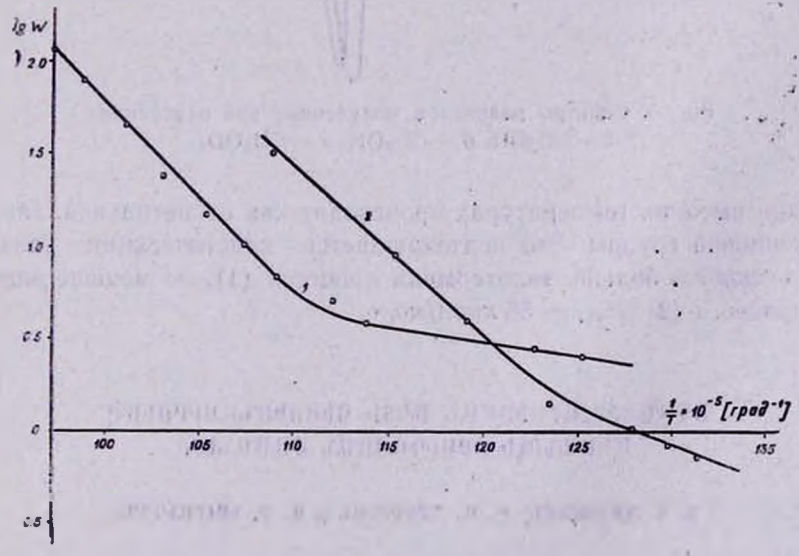

Рис. 2. Температурная зависимость скорости накопления радикалов в интервале 500—730°С при $P = 0{,}15$ *тор* в координатах Аррениуса. 1 — реактор, промытый HF, 2 — реактор, обработанный $AgNO_3$.

бы отрыв атома H происходил только от группы CH_3, то при окислении CH_3OH и CH_3OD должен был быть получен идентичный спектр (в одинаковых условиях эксперимента). Однако, как показал опыт, все три спектра перекисных радикалов, полученные при окислении CH_3OH, CD_3OH и CH_3OD, отличаются друг от друга (рис. 3). Значит, отрыв атома H при высоких температурах происходит как от метильной, так и от гидроксильной группы. Это подтверждается кинетическими данными: $E_{\text{актив.}}$ несколько больше эндотермики процесса (1), но меньше эндотермики процесса (2), $E_{\text{ист}} = 56$ *ккал/моль*.

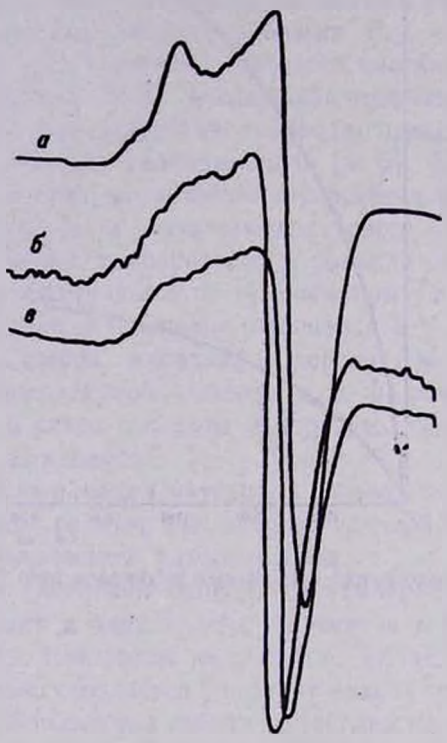

Рис. 3. Спектры радикалов, полученные при окислении:
а — CH_3OH, *б* — CD_3OH, *в* — CH_3OD.

ՇՂԹԱՅԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԱԿՏԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Կ. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանոլի օքսիդացման ռեակցիայի շղթայի հարուցման ակտը՝ ջերմաստիճանային լայն տիրույթում։ Ցույց է տրված, որ ցածր ջերմաստիճաններում հարուցումն ընթանում է հետերոգեն, իսկ բարձրում գերակշռում է հոմոգեն մեխանիզմը։ Ցածր ջերմաստիճաններում շղթ-

բան հարուցվում է համաձայն $CH_3OH + O_2 \rightarrow \dot{C}H_2OH + H\dot{O}_2$ *ռեակցիայի, իսկ բարձրում համատեղ ընթանում է նաև* $CH_3OH + O_2 \rightarrow CH_3\dot{O} + H\dot{O}_2$ *ռեակցիան։ Ջերմատարհանը բարձրացնելիս վերջինս գերակշռող է դառնում։*

INVESTIGATION OF THE CHAIN INITIATION STAGE DURING METHANOL OXIDATION

K. G. GHAZARIAN, T. A. GHARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The chain initiation stage during methanol oxidation has been investigated in a wide temperature range. It has been shown that the initiation proceeds by a heterogeneous mechanism at low temperatures and preferably by a homogeneous one at high temperatures.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 177 (1), 149 (1967).
2. *Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 176 (4), 866 (1967).
3. *В. А. Бунев, Б. М. Меламед, Р. С. Тюльпанов, В. М. Хачатурян,* Физика горения и взрывов, 5 (1), 139 (1969).
4. *Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 186 (5), 1114 (1969).
5. *Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян,* Арм. хим. ж., 25, 95 (1972).
6. *Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян,* Арм. хим. ж., 24, 304 (1971).