

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

О. М. НИАЗЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12. V 1976

Проведено термическое окисление метана при 513°C. Изучена кинетика накопления всех промежуточных и конечных продуктов реакции, а также расходования исходных веществ.

Показано, что образование муравьиной кислоты может происходить по следующим реакциям:

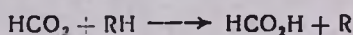
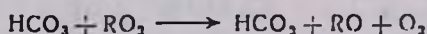


Рис. 2, библи. ссылок 14.

Нами экспериментально было показано [1], что в реакции гермического окисления метана концентрация метилперекисных радикалов достигают 10^{13} *част/см³*, а измеренная в опыте скорость накопления формальдегида обеспечивается в реакциях квадратичного продолжения цепи



с последующим распадом метоксильного радикала на формальдегид и атом водорода



Наряду с этим метоксильный радикал приводит к образованию метилового спирта



Количественные данные о радикалах в зоне реакции были получены благодаря использованию кинетического метода вымораживания радикалов [2, 3]. Существование квадратичных реакций продолжения цепи перекисных радикалов ранее было показано [4] на примере фотоиницированного окисления метана и этана изучением кинетики накопления ведущих активных центров с помощью того же метода вы-

мораживания радикалов. Общность механизма развития основной цепи посредством квадратичных реакций перекисных радикалов и линейных реакций более активных алкоксильных радикалов в реакциях окисления углеводородов подтвердилась и при изучении термического окисления пропана тем же методом [5]. С точки зрения развиваемых представлений интересно установить пути образования и других кислородсодержащих продуктов, в частности кислот. Возникновение муравьиной кислоты в реакции окисления метана, например, при повышенных давлениях, отмечено в работе [6]. Однако количественных данных по кинетике накопления этого продукта в литературе нам не удалось найти.

В настоящей работе показано, что в реакции окисления метана при низких давлениях, например 117 тор, накапливается муравьиная кислота в измеримых количествах. Изучена кинетика ее накопления наряду с другими продуктами реакции. В этих же условиях методом вымораживания радикалов [2, 3] измерена концентрация ведущих активных центров.

Разделение муравьиной кислоты проводилось на колонке ($l=3$ м, $d=3$ мм), заполненной полихромом, обработанным твином—60, содержащим 2% азекислоты [7]. Детектор—катарометр, скорость газаносителя (гелий) 30 см³/мин. Температура колонки 135°. При анализе кислоты в колонку вводилась проба объемом 4 мкл. Метиловый спирт, СО, СО₂, СН₄, О₂, Н₂О, Н₂ анализировались хроматографически, формальдегид, Н₂О₂—фотокolorиметрически, органические перекиси—иодометрически. Опыты проводились в статических условиях при 513°, $P_{\text{исх}} = 117$ и 235 тор, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$.

Кинетические кривые накопления всех промежуточных продуктов реакции приведены на рис. 1 и 2. При временах контакта, соответствующих максимальной скорости превращения: метан-кислородной смеси данного состава, указанных давлениях и температуре в струевых условиях была измерена концентрация перекисных радикалов $(0,8-1) \cdot 10^{13}$ част/см³. Это значение несколько ниже величины $4 \cdot 10^{13}$ част/см³, измеренной в более богатой метаном смеси ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$, при $P=236$ тор и $T=491^\circ\text{C}$) [1], тем не менее данная концентрация достаточно высокая для обеспечения возникновения формальдегида по реакциям 1,2 со скоростью накопления $4 \cdot 10^{13}$ част/см³. сек, вычисленной по экспериментальным данным (рис. 1). Скорости эти обеспечиваются, если даже принять наименьшие значения для константы скорости реакции 1, приводимые в [8], $2 \cdot 10^{-13}$ см³/част. сек.

Скорость накопления муравьиной кислоты при $P=117$ тор (рис. 1), согласно экспериментальным данным, примерно в 3 раз ниже скорости накопления формальдегида— $1,4 \cdot 10^{13}$ част/см³. сек.

Образование муравьиной кислоты и углекислого газа, очевидно, связано с дальнейшими превращениями формальдегида; процесс возникновения муравьиной кислоты неминуемо ведет к радикалу НСО,

первично образующемуся в той или иной реакции превращения формальдегида

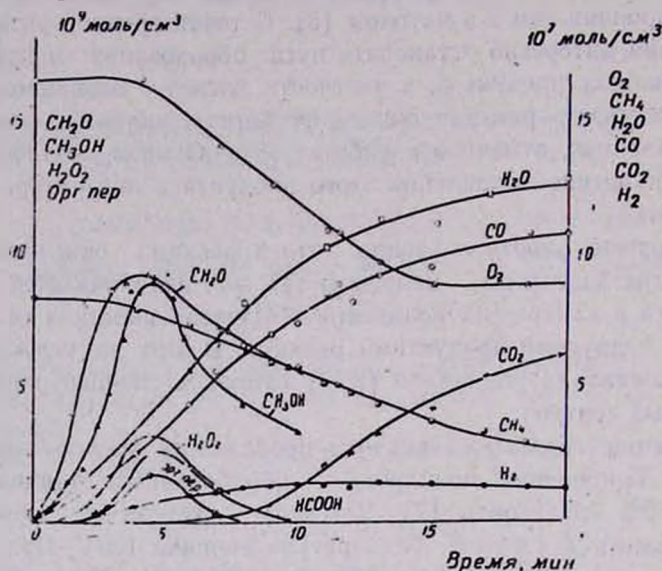
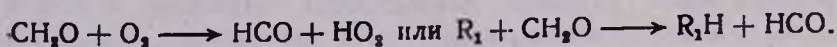


Рис. 1. Кинетика расходования исходных веществ и накопления промежуточных и конечных продуктов в реакции окисления метана при 513°C, $P_{\text{исх}} = 117 \text{ тор}$; $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$.

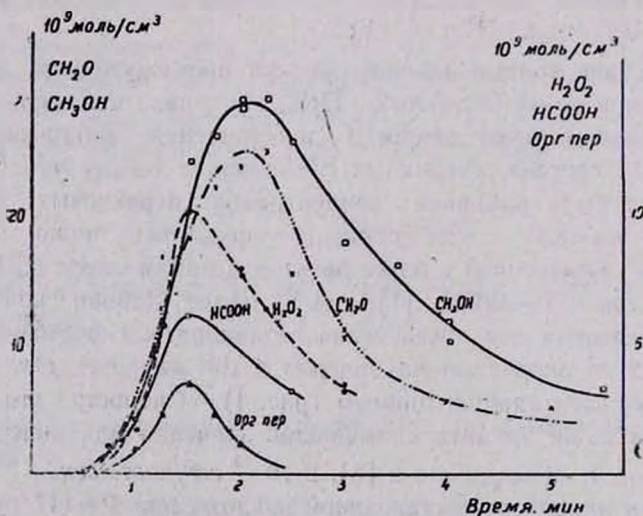
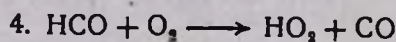


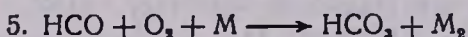
Рис. 2. Кинетика накопления промежуточных продуктов в реакции окисления метана при 513°C, $P_{\text{исх}} = 235 \text{ тор}$; $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$.

Далее радикал HCO, взаимодействуя с кислородом, приводит к возникновению CO и радикала HO₂.



Константа скорости этой реакции достаточно большая — $K_4 = 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [3, 9], и экспериментально измеренная максимальная скорость накопления CO $W_{\text{CO}} = 10,8 \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3 \cdot \text{сек}$ (по данным рис. 1) по реакции 4 может быть обеспечена при концентрации радикалов $[\text{HCO}] \approx 10^{10} \text{ част/см}^3$.

При этих концентрациях радикалы HCO могут с достаточно большой скоростью превращаться в радикалы HCO₂ по реакции



Далее радикалы HCO₂ приведут к образованию муравьиной кислоты

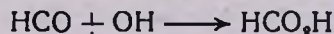


Оценка показывает, что измеренная скорость накопления кислоты $W = 1,4 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3 \cdot \text{сек}$ будет обеспечиваться при значениях $K_5 \geq 10^{-33} \text{ см}^6/\text{част}^2 \cdot \text{сек}$, если $[\text{HCO}] = 10^{10} \text{ част/см}^3$. При этом концентрация HCO₂ не будет превышать $\sim 10^9 - 10^{10} \text{ част/см}^3$, если даже считать, что E_7 может быть очень высокой $10 \div 15 \text{ ккал/моль}$, при значении предэкспоненциального множителя в $10^{-11} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$. Наибольшей должна быть концентрация радикалов HCO₂. Действительно, при наименьшем значении для $K_6 = 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$ скорость накопления кислоты $1,4 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3 \cdot \text{сек}$ обеспечивается при измеренной на опыте $[\text{RO}_2] = (0,8 - 1) \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3$ при $[\text{HCO}_2] = 7,8 \cdot 10^{12} \text{ част/см}^3$. Все оцененные концентрации радикалов не превышают экспериментально измеренные суммарные концентрации перекисных радикалов. Это обстоятельство говорит в пользу образования муравьиной кислоты по реакциям 6—8.

По мнению авторов работы [10], образование кислоты может происходить по реакции 7, но при этом HCO₂ образуется в результате распада надмуравьиной кислоты



хотя образование этой кислоты связывают с существованием радикала HCO₂. Другие исследователи [6] считают, что муравьиная кислота образуется в результате реакции



что, на наш взгляд, менее вероятно, чем взаимодействие по реакции 6 двух, более устойчивых перекисных радикалов, концентрации которых во всех случаях должны быть значительно выше, чем $[\text{HCO}]$ и $[\text{OH}]$.

Таким образом, квадратичными реакциями продолжения цепи между перекисными радикалами RO₂ и линейными реакциями дальней-

шего развития цепей с участием более активных радикалов типа RO можно объяснить возникновение основных кислородсодержащих продуктов реакции, в том числе образование муравьиной кислоты в реакции газофазного окисления метана.

Лишь один экспериментальный факт образования CH_2O и спирта примерно с равными выходами, полученных и в работе [11], требует привлечения дополнительных объяснений.

Если пользоваться величиной константы скорости реакции 3, равной $K_3 = 10^{-12} \exp(-11000/RT)$ [12], и принять нормальный предэкспонент 10^{13} сек^{-1} для константы скорости реакции 2 при энергии активации $E = 30 \text{ ккал/моль}$ [12], то в условиях нашего эксперимента выход формальдегида должен превышать выход метилового спирта. Между тем в условиях работы [13] отношение экспериментально измеренных значений выходов этих продуктов соответствует расчетному, если пользоваться приведенными значениями констант реакций 2 и 3.

Остается предположить, что состояние поверхности и обработка ее оказывают существенное влияние на это соотношение.

В соответствии с данными [13] надо полагать, что существует и гетерогенный путь возникновения метилового спирта из гидроперекиси метила, которая накапливается в реакции в измеряемых количествах и в наших условиях. При этом соотношение между гомогенным и гетерогенным путями образования, естественно, будет зависеть от состояния и обработки поверхности, а также от величины S/V (где S —поверхность и V —объем реакционной зоны).

Вопрос этот должен быть предметом специальных исследований.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆՈՒՄ ՄՐՋՆԱԹՔՎԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐ ՌԻՂԻՆԵՐԸ

Օ. Մ. ՆՊԱԶՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի թերմիկ օքսիդացումը 513°C -ում ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$)։ Ուսումնասիրված է բոլոր միջանկյալ նյութերի (H_2O_2 , HCOOH , օրգանական պիրոքսիդներ, CH_3OH , CH_2O) և վերջանյութերի (H_2O , CO , CO_2 , H_2) կուտակման, ինչպես նաև ելանյութերի ծախսման կինետիկան։

Ռադիկալների սառեցման մեթոդով բեակցիոն զոնայում չափված է պերօքսիդային ռադիկալների կոնցենտրացիան ($0,8-1,0 \cdot 10^{13}$ մասնիկ/սմ³)։ Ցույց է տրված, որ մեթանի գազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայում հիմնական թթվածին պարունակող նյութերի, այդ թվում մրջնաթթվի առաջացումը պայմանավորված է RO_2 ռադիկալների միջև ընթացող քառակուսային և ավելի ակտիվ RO ռադիկալների հետագա շղթայի զարգացման ռեակցիաներով։

POSSIBLE ROUTES OF FORMIC ACID FORMATION
IN THE OXIDATION OF METHANE

O. N. NIAZIAN, L. A. KHACHATRIAN and A. H. MANTASHIAN

The thermic oxidation of methane at 513°C has been studied. $P_{in} = 117$ and 234 torr with an initial composition of the reaction mixture of methane and oxygen in the ratio of 1:2. The kinetics of accumulation of all intermediates (H_2O_2 , $HCOOH$, organic peroxides, CH_3OH , CH_2O) and final reaction products (CO , CO_2 , H_2O , H_2) and that of consumption of the initial substances have been studied.

The concentration of peroxide radicals in the reaction zone $[(0.8-1) \cdot 10^{13} \text{ part/cm}^3]$ has been measured by the radical freezing method. The formation of the main oxygen-containing reaction products and among them that of formic acid in the gas phase oxidation of methane may be explained by quadratic reactions taking place between radicals and by further chain propagation reactions of more active RO radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).
2. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 46, 3030 (1972).
3. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, 1975.
4. А. А. Манташян, М. А. Бейбутиян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).
5. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Кин. и кат. 17, 304 (1976).
6. G. L. Bauerle, J. Fire and Flammabil, 5, 190 (1974).
7. Р. В. Парокян, В. К. Саркисян, ЖАХ, 19, 604 (1974).
8. D. A. Parkes, XV-th Symp. on Combustion. Tokyo, 1974, p. 150.
9. I. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. G. Piliposyan, A. B. Nalbandyan, Comb. and Flame, 22, 153 (1974).
10. N. Pellni, S. Antonik, Bull. soc. chim. France, 12, 2735 (1974).
11. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 856 (1976).
12. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971.
13. I. P. Fisher, G. R. Tipper, Trans. Far. Soc., 59, 1163 (1963).