

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ
 МЕТИЛОВОГО СПИРТА В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО
 ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

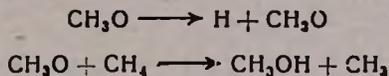
О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 VII 1978

Изучены закономерности накопления CH_3OH , CH_2O , а также CH_3OOH в реакции термического окисления CH_4 в двух реакторах—обработанном HF и обработанном реакцией. Опыты проводились в статических условиях при $450\text{--}520^\circ$, $P_{\text{исх}}=234, 303$ тор, $\text{CH}_4:2\text{O}_2$ и $2\text{CH}_4:\text{O}_2$.

По данным, полученным для богатых метаном смесей, в обоих реакторах определена разность энергий активации максимальных скоростей накопления CH_3OH и CH_2O , которая составляет ~ 20 ккал/моль. Совокупность полученных результатов по влиянию состава и давления реагирующей смеси, а также характера обработки поверхности реактора на процесс свидетельствует об образовании этих продуктов по реакциям



в богатых метаном смесях и при относительно высоких температурах.

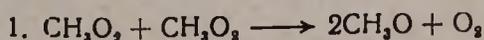
Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 13.

Влияние обработки поверхности реактора на протекание цепных вырожденно-разветвленных процессов окисления углеводородов, как известно, объясняется изменением вероятности гетерогенной гибели активных центров, а также изменением скорости гетерогенного зарождения цепей [1, 2]. Недавно было наблюденно, что в реакции термического окисления метана обработка поверхности реактора меняет соотношение между концентрациями перекисных радикалов CH_3O_2 и HO_2 [3—5], что можно также связать с изменением вероятности гибели этих центров при переходе от одной поверхности к другой. Изучая термическое окисление метана при $\sim 400^\circ$ в реакторах с «активной» и «неактивной» поверхностями, Типпер и Фишер [6] пришли к выводу, что состояние поверхности может повлиять и на соотношение продуктов в этой реакции в силу того, что, например, метиловый спирт и формальдегид могут образоваться и в результате гетерогенного распада другого промежуточного продукта реакции—гидроперекиси метила. Согласно

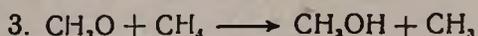
но этим данным, появление метилового спирта в основном связано с гомогенным распадом гидроперекиси метила



и дальнейшей реакцией отрыва радикалом CH_3O атома водорода от CH_2O . Гидроперекись метила может накапливаться в объеме в заметных количествах или полностью распадаться гетерогенно в зависимости от поверхности реактора—«активной» или «неактивной». Заметим, что данные по окислению метана при высоких давлениях в условиях адиабатического сжатия показывают [7], что в этих условиях метиловый спирт образуется с выходами, в несколько раз превышающими выход формальдегида, хотя в продуктах реакции не обнаруживается и следов гидроперекиси метила. Факт образования спирта в этих условиях был объяснен возможностью протекания квадратичных реакций метилперекисных радикалов с образованием метоксильных радикалов



с которыми должно быть связано образование спирта. Исследование закономерностей накопления радикалов в реакции термического окисления метана [5] позволило показать, что, накапливаясь в больших количествах, метилперекисные радикалы действительно могут обеспечить экспериментально измеренные скорости накопления формальдегида и метилового спирта, вступая в реакцию (1) продолжения цепи, за которой должны следовать линейные реакции развития цепи с участием уже более активных метоксильных радикалов



В настоящей работе поставлена цель изучить закономерности накопления метилового спирта, формальдегида, а также гидроперекиси метила в реакции термического окисления метана в реакторах—обработанном водным раствором (10%) плавиковой кислоты (воспроизводимые результаты получались после двухнедельной обработки) и обработанном в течение длительного времени (~40 дней) реакцией окисления метана при высокой температуре (650°). Реактор, промытый плавиковой кислотой, интересен тем, что именно при такой обработке поверхности сосуда наблюдается явление постоянства скорости [8].

Опыты проводились в статических условиях в кварцевых реакторах с $d=7$ см, $V=750$ см³. Изучались реагирующие смеси двух составов $\text{CH}_4 : \text{O}_2=1 : 2$ и $\text{CH}_4 : \text{O}_2=2 : 1$. Исходное давление реагирующей смеси при всех температурах (450—520°) было постоянным—234 тор. С целью установления влияния давления на протекание реакции в отдельных опытах изменялось также исходное давление.

Формальдегид определялся фотоколориметрически с использованием хроматроповой кислоты, метиловый спирт—хроматографически, а гидроперекись метила—йодометрически.

Как показали опыты, в реакторе, обработанном реакцией, скорость окисления значительно ниже, чем в реакторе, обработанном плавиковой кислотой, и в продуктах реакции в первом случае гидроперекись метила не обнаруживается. Данные, полученные в реакторе, промытом плавиковой кислотой, представлены на рис. 1 и 2. Сравнивая их, легко видеть, что, как в случае богатой метаном исходной смеси (рис. 1), так и бедной (рис. 2), с понижением температуры повышаются относительный выход метилового спирта, а также выход гидроперекиси метила. Сравнение данных, полученных при богатой и бедной метаном смесях, показывает, что, чем выше концентрация метана, тем больше отношение скоростей накопления метанола к формальдегиду и выше выход спирта. Аналогичная картина наблюдается и в случае, когда реакция проводилась во втором реакторе (рис. 3 и 4).

Как видно из данных рис. 2 и 4, в обоих реакторах при исследовании бедных метаном смесей с понижением температуры время появления спирта увеличивается. Кинетическая кривая этого продукта сдвинута в область больших времен по сравнению с кинетикой накопления формальдегида. Кинетические кривые накопления формальдегида и спирта особенно четко разделены во времени, когда реакция проводилась во втором реакторе, в котором скорость процесса и выходы продуктов ниже, чем в первом. В работе [6] этот эффект еще сильнее выражен, т. к. окисление метана изучалось при более низкой температуре (395°).

Эти данные могут быть объяснены в рамках механизма, предложенного в [5, 9], в котором образование метоксильных радикалов связывается с реакцией (1). Необходимо учесть при этом, что с понижением температуры и с изменением состава и давления реагирующей смеси с реакциями 2 и 3 могут конкурировать и другие реакции продолжения цепи с участием метоксильных радикалов



приводящие к тем же продуктам. В случае, когда метиловый спирт образуется в основном по реакции 3', а не 3, кинетика накопления его, естественно, будет отставать во времени от кинетики накопления CH_2O . Отставание накопления спирта сильнее выражено в реакторе, обработанном реакцией, в котором в целом скорость реакции мала и наблюдаются относительно низкие выходы формальдегида. Данное обстоятельство и приводит к снижению как скорости образования метилового спирта, так и максимального его выхода. В этих условиях добавка формальдегида в исходную смесь, как это было показано в [6], смещает кинетику накопления метилового спирта ближе к началу процесса, что свидетельствует о важной роли реакции 3'. При более высоких температурах и с увеличением давления метана в реагирующей смеси возрастает удельный вес реакции 3, и она становится основной.

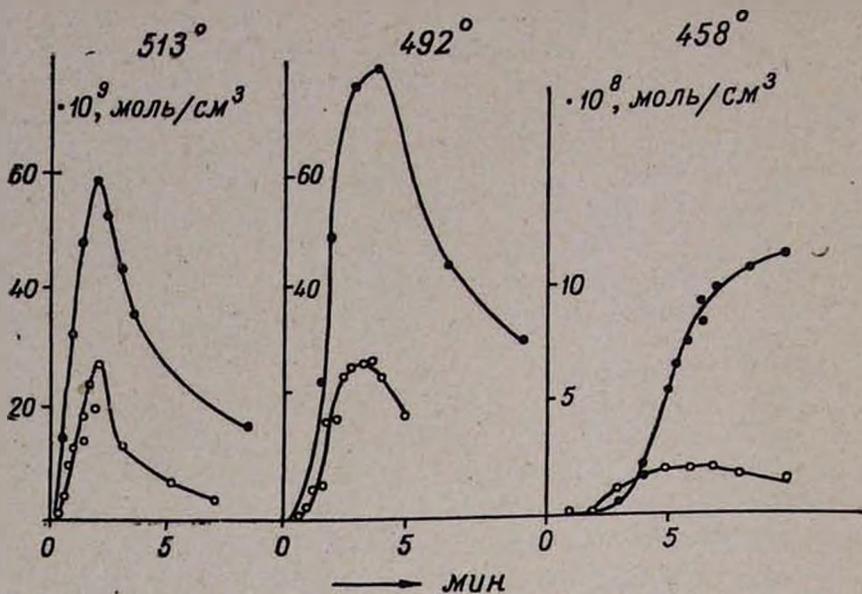


Рис. 1. Кинетика накопления ●— CH_3OH , ○— CH_2O в реакции окисления метана при разных температурах. $P_{\text{исх}}=234 \text{ тор}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$. Реактор обработан плавиковой кислотой.

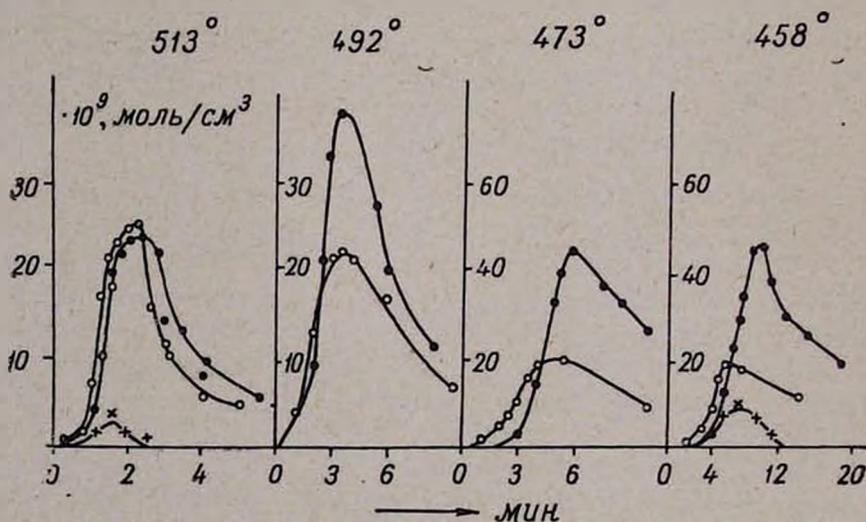


Рис. 2. Кинетика накопления ●— CH_3OH , ○— CH_2O и ×— CH_2OOH в реакции окисления метана при разных температурах. $P_{\text{исх}}=234 \text{ тор}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$. Реактор обработан HF.

На рис. 5 в координатах Аррениуса приводятся данные по отношению экспериментально измеренных максимальных скоростей накопления метилового спирта и формальдегида в обоих реакторах (рис. 1—4 и

табл.) для высоких температур и богатых метаном смесях. Отношение скоростей разделено на концентрацию метана в предположении, что эти продукты в данных условиях образуются в реакциях 2 и 3.

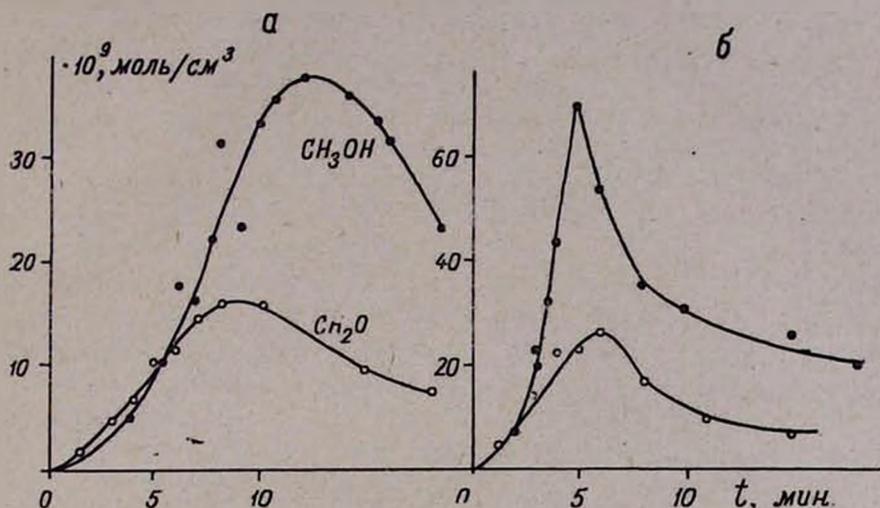


Рис. 3. Кинетика накопления ● — CH_3OH и ○ — CH_2O и $T=492,7^\circ\text{C}$ в реакторе, обработанном реакцией. $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$. а — $P_{\text{исх}}=234$ тор, б — $P_{\text{исх}}=303$ тор.

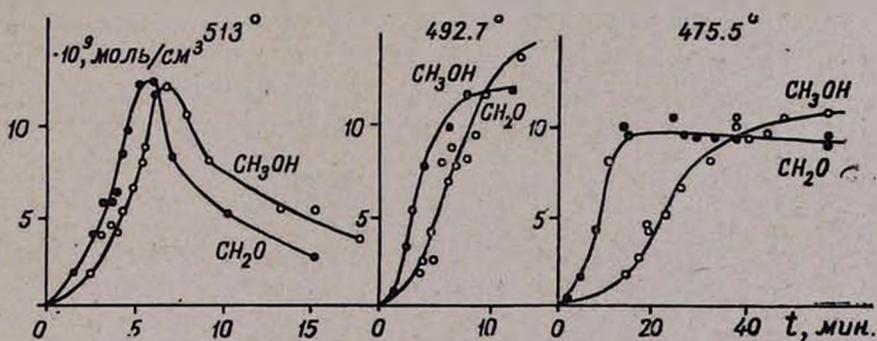


Рис. 4. Кинетика накопления ● — CH_3OH и ○ — CH_2O при разных температурах. $P_{\text{исх}}=234$ тор, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$. Реактор обработан реакцией.

Из этого закона выпадают все точки для бедных метаном смесей, за исключением данных, полученных при самой высокой температуре — 513° . Разность энергий активации (ΔE), определенная из наклона прямой, значительна и составляет приблизительно $19,5 \pm 1,5$ ккал/моль.

Следует отметить, что концентрация метана в реакции в момент достижения максимальной скорости продуктов не измерялась, поэтому в расчетах приняты значения исходных концентраций, что, очевидно, несколько уменьшает точность определения ΔE . Однако полученная большая величина для разности энергий активаций, близкая к 20 ккал/моль, свидетельствует о том, что в богатых метаном смесях и

при высоких температурах формальдегид и метиловый спирт могут образоваться в реакциях 2 и 3.

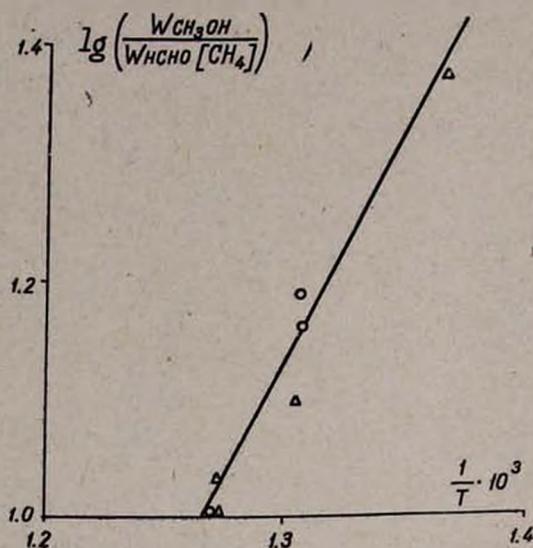


Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{W_{CH_3OH}}{W_{CH_2O} [CH_4]}$ от $\frac{1}{T}$. Δ — данные, полученные в реакторе, обработанном HF; \circ — в реакторе, обработанном реакцией.

Таблица

Способ обработки поверхности реактора	T, °K	CH ₄ :O ₂	$W_{CH_3OH}^{max} \cdot 10^6$, моль/см ³ ·сек	$W_{CH_2O}^{max} \cdot 10^6$, моль/см ³ ·сек	$\frac{W_{CH_3OH}^{max}}{W_{CH_2O}^{max} \cdot [CH_4]}$ в отн. ед.
HF	786	1:2	0,568	0,568	1
"	786	2:1	0,718	0,33	1,088
"	765,5	2:1	1,216	0,484	1,257
"	731,4	2:1	0,444	0,093	2,385
Реакцией	786	1:2	0,076	0,076	1
"	765,5	2:1	0,1368	0,0472	1,45
"	765,5	2:1	0,417	0,105	1,53

($P_0 = 303$ тор)

Действительно, несмотря на то, что константы скорости рассмотренных реакций пока надежно не установлены, за исключением реакции 3 $K_3 = 10^{-15} \exp(-11000/RT)$ см³/сек [10], можно утверждать, однако, что для реакции 3' энергия активации должна быть меньше, чем для реакции 3. В литературе приводятся значения ~ 3 ккал/моль [10, 11]. Мономолекулярная реакция 2 протекает с энергией активации ~ 30 [10] или 25 ккал/моль [11], а реакции 2' — со значительно мень-

шей энергией активации $K=1,66 \cdot 10^{-12,5} \exp(-4000/RT)$ [11, 12]. Не-
взирая на точность приведенных значений энергий активации легко ви-
деть, что конкуренция реакций 2 и 3 может наилучшим образом объяс-
нить оцененную по экспериментальным данным высокую энергию акти-
вации. Действительно, если бы протекала реакция 2', то ΔE не могла
быть столь высокой и не превышала бы значения в несколько ккал/моль.

Таким образом, совокупность полученных данных приводит нас к
выводу, что независимо от состояния стенок реактора продукты реак-
ции могут образоваться в основном гомогенным путем. Существенное
изменение выхода спирта и скорости накопления его во втором реакто-
ре в бедных метаном смесях, как уже отметили, можно связать с силь-
ным уменьшением скорости всей реакции в этом реакторе и, в частности,
с уменьшением скорости накопления формальдегида и его выхода, т. к.
метилловый спирт в этих условиях может образоваться по реакции 3'
в результате отрыва атомов водорода метоксильными радикалами от
формальдегида.

Реакциями 1—3 объясняется образование спирта и в тех случаях,
когда гидроперекись в процессе окисления не образуется (в реакторе,
обработанном реакцией), включая данные, полученные при адиабати-
ческом сжатии [7]. Можно отметить также, что в реакции окисления
пропана гидроперекиси также не были обнаружены, в то время как в
продуктах реакции содержание спиртов было высоким [13].

**ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՑՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԻԼ ՍՊԻՐՏԻ
ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՎՐԱ ՄԵԹԱՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ**

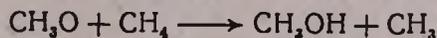
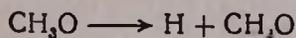
Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Երկու տարբեր մակերևույթ ունեցող ռեակտորներում ուսումնասիրված է
մեթիլ սպիրտի, ֆորմալդեհիդի և օրգանական պերօքսիդի կուտակման օրի-
նաչափությունները՝ մեթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում:

Առաջին դեպքում անոթը մշակվել է HF-ով, իսկ երկրորդ՝ ռեակցիա-
յով 650°-ում, շետազոտությունները տարվել են ստատիկ սարքավորման
վրա, 450—520°, երբ $P_0=234, 303$ տոր, իսկ խառնուրդը ունեցել է $CH_4:2O_2$
և $2CH_4:O_2$ բաղադրություն:

Տվյալներին, որոնք ստացվել են մեթանով հարուստ խառնուրդների ժա-
մանակ 2 տարբեր մակերևույթ ունեցող անոթներում, հաշվվել է CH_3OH -ի
և CH_2O -ի կուտակման մաքսիմալ արագությունների ակտիվացման էներգիա-
ների տարբերությունը, որը կազմել է ~20 կկալ/մոլ:

Ստացված արդյունքները վկայում են, որ այդ միջանկյալ արգասիքները
կարող են առաջանալ հետևյալ ռեակցիաների օգնությամբ՝



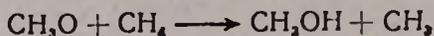
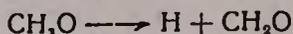
մեթանի հարուստ խառնուրդների և բարձր ջերմաստիճանների դեպքում:

THE INFLUENCE OF THE VESSEL SURFACE ON THE METHANOL FORMATION IN METHANE THERMAL OXIDATION REACTION

O. M. NIAZIAN and A. H. MANTASHIAN

The kinetics of CH_3OH , CH_2O and CH_3OOH accumulation in methane thermal oxidation reaction has been studied in different reaction vessels: one treated with HF and the other only with the reaction. The experiments have been carried out under static conditions at $450\text{--}520^\circ\text{C}$, $P_{\text{in}} = 234, 303 \text{ torr}$, for reaction mixtures $\text{CH}_4 : 2\text{O}_2$ and $2\text{CH}_4 : \text{O}_2$.

From data obtained in the case of mixtures rich in methane the difference between activation energies of the maximal rates of CH_3OH and CH_2O accumulation has been estimated to be approximately 20 kkal/mole . The intermediate products may be formed according to the reactions.



in mixtures rich in methane and at relatively high temperatures.

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. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
3. Л. А. Хачатрян, Е. М. Кегелян, О. М. Ниазян, И. А. Варданян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 1363 (1975).
4. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 856 (1976).
5. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).
6. J. P. Fisher, G. R. Tipper, Trans. Far. Soc., 59, 1163 (1963).
7. Г. Г. Торчян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 27, 271 (1974).
8. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 30, 798 (1956).
9. О. М. Ниазян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 30, 114 (1977).
10. В. Н. Кондратьев, Спр. «Константы скорости газофазных реакций», Изд. «Наука», М., 1971.
11. L. L. Batt, R. D. McGulloch, Int. J. Chem. Kin., 8, 491 (1976).
12. J. R. Barker, S. W. Benson, D. M. Golden, Int. J. Chem. Kin., 9, 31 (1977).
13. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Кан. и кат., 17, 304 (1976).