

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+542.943+547.211

ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ РАДИКАЛОВ CH_3O_2 И СМЕСИ
 РАДИКАЛОВ $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ В ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ
 ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 X 1980

Методом вымораживания радикалов изучена реакция окисления метана в интервале $455\text{--}525^\circ\text{C}$ и при давлении $130\text{--}650$ тор. Полученные результаты показывают, что при термическом окислении метана в широком диапазоне изменения давления и температуры ведущими активными центрами являются радикалы CH_3O_2 , а радикалы HO_2 в неизмеримых количествах образуются только при давлениях, близких к атмосферному.

Рис. 3, библиографические ссылки 10.

В последние годы благодаря применению кинетического метода вымораживания радикалов [1, 2] стало возможным обнаружение ведущих активных центров в реакциях газофазного окисления углеводородов [3—10]. В реакции окисления метана в разных условиях были обнаружены метилперекисные радикалы [7] и смеси перекисных радикалов [5, 8] типа RO_2 и HO_2 . В работе [6] спектры ЭПР зафиксированных радикалов в реакции окисления метана приписаны в основном радикалам HO_2 . В [5] было показано, что изменение состояния поверхности реакционного сосуда может сказаться на соотношении радикалов RO_2 и HO_2 . На это соотношение влияет также изменение давления и температуры в реакции окисления этилена [10].

Данная работа посвящена установлению области возникновения алкилперекисных RO_2 и гидроперекисных HO_2 радикалов, а также смеси этих радикалов в реакции окисления метана.

Опыты проводились в статистических условиях в цилиндрическом кварцевом сосуде ($d=7$ см, $v=830$ см³), предварительно промытом слабым водным раствором HF. Исследовалась смесь стехиометрического состава $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ в интервале $455\text{--}525^\circ$ в широких пределах давлений ($130\text{--}650$ тор). Для отбора радикалов использовались диафрагмы двух типов—специально обработанная водно-спиртовым раствором борной кислоты, пропускающая радикалы CH_3O_2 и HO_2 [10] и обработанная раствором HF, не пропускающая радикалы HO_2 . Для улучшения стабильности

лизации радикалов при температуре жидкого азота к отобранному потоку газов подмешивался CO_2 . Пропускающую способность диафрагмы постоянно проверяли контрольными опытами. С этой целью в отдельных опытах в реакторе проводили реакцию окисления водорода между вторым и третьим пределами самовоспламенения при $P=500 \text{ тор}$ и $T=525^\circ\text{C}$ ($\text{H}_2 : \text{O}_2=2 : 1$). Эта реакция является хорошим источником радикалов HO_2 . Спектры ЭПР вымороженных радикалов регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306.

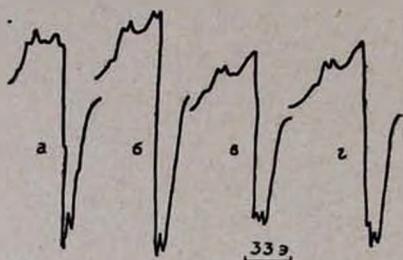


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления метана при разных условиях для смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$: а — $P=234 \text{ тор}$, $T=485^\circ\text{C}$; б — $P=558 \text{ тор}$, $T=468^\circ\text{C}$; в — с добавками инертных газов; г — $P=667 \text{ тор}$ (360 тор смеси + 307 тор CO_2), $T=468^\circ\text{C}$; з — $P=545 \text{ тор}$ (214 тор смеси + 331 тор N_2), $T=525^\circ\text{C}$.

Результаты опытов с диафрагмами двух типов показали, что в широком интервале давлений и температур, т. е. в области параметров, при которых обычно исследуется реакция окисления метана в статистических условиях, основными ведущими центрами являются радикалы CH_3O_2 . На рис. 1а представлен спектр ЭПР вымороженных радикалов при $T=485^\circ$ и $P=243 \text{ тор}$, который идентичен спектру радикалов CH_3O_2 [7]. Только при относительно высоких давлениях при всех исследованных температурах наряду с радикалами CH_3O_2 появляются также радикалы HO_2 .

На рис. 2 проведен условный предел, ниже которого при данных P и T регистрируются в основном радикалы CH_3O_2 , а выше наряду с радикалами CH_3O_2 начинают появляться также радикалы HO_2 . Опыты при различных давлениях реагирующей смеси показывают, что при увеличении давления смеси наблюдается плавное изменение вида спектра ЭПР радикалов, вымороженных из реакции, и уже на пределе (рис. 2) спектр имеет вид, показанный на рис. 1б. Для иллюстрации изменения вида спектра ЭПР радикалов с изменением соотношения радикалов CH_3O_2 и HO_2 были проведены серии специальных опытов. К определенным количествам радикалов HO_2 , вымороженных из реакции окисления водорода, добавляли радикалы CH_3O_2 , генерируемые из реакции окисления метана при низких давлениях. Соотношение количеств радикалов в смеси оценивалось по изменению максимальной амплитуды спектра ЭПР. Как видно, спектры ЭПР при содержании ~ 20 и $\sim 28\%$ радикалов HO_2 (рис. 3 г, д) мало отличаются, а следовательно, и разграничение области существования радикалов CH_3O_2 и HO_2 на рис. 2 в определенной мере условное. Поэтому спектры, соответствующие пределу (рис. 2) стехиометрической смеси, представляют суммарный спектр радикалов CH_3O_2 и HO_2 с содержанием $\text{HO}_2 \sim 20\text{--}30\%$.

Изучалось также влияние изменения давления в реакторе за счет добавок инертных газов на соотношение радикалов CH_3O_2 и HO_2 . Показано, что при давлениях, близких к атмосферному, при всех исследованных температурах, наряду с радикалами CH_3O_2 , появляются также радикалы HO_2 (рис. 1 в, г). Изменение вида спектра ЭПФ при высоких давлениях более резкое, и он больше похож на спектр радикалов HO_2 .

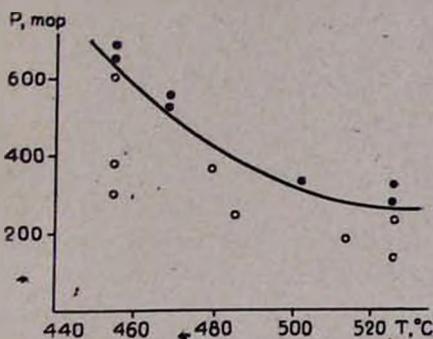


Рис. 2. Области существования радикалов CH_3O_2 (○) и смеси радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ (●) в зависимости от P и T .

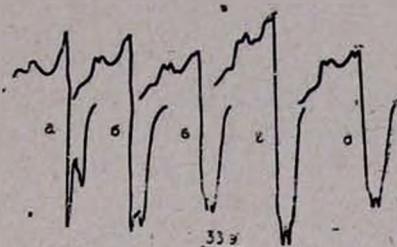


Рис. 3. Спектры ЭПР искусственных смесей радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$: а — спектр ЭПР радикалов HO_2 ; б, в, г, д — спектры смесей, процентное содержание радикалов HO_2 в смеси: б — 50, в — 35, г — 28, д — 20.

Следует особо отметить, что когда диафрагма обработана только раствором HF и не пропускает радикалы HO_2 , то при всех давлениях и температурах записывается только спектр ЭПР радикалов CH_3O_2 (рис. 1а).

Аналогичные результаты получаются также при термическом окислении смеси состава $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ в тех же условиях.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при термическом окислении метана в широком диапазоне изменения давления, температуры, а также состава реагирующей смеси ведущими активными центрами являются радикалы CH_3O_2 , а радикалы HO_2 в соизмеримых количествах образуются только при давлениях, близких к атмосферному.

CH_3O_2 եւ $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ ԽԱՌՆՈՒՐԴ ԴԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԳՈՅՈՒԹՅԱՆ ՏԻՐՈՒՅԹՆԵՐԸ ՄԵՔԱՆԻ ԳԱԶԱՅԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻՍՈՒՄ

Լ. Ա. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ռադիկալների ստացման մեթոդով ուսումնասիրված է մեթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիան $T = 455 - 525^\circ\text{C}$ և $P = (130 - 650)$ տոր սլաժամանակում: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ շերմաստիճանի և ճնշման բավական մեծ տիրույթներում մեթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում

հիմնական աղտիվ կենտրոններ են հանդիսանում CH_3O_2 ռադիկալները: HO_2 ռադիկալները համաչափելի քանակներով առաջանում են միայն համեմատաբար բարձր ճնշումների դեպքում:

THE REGION OF THE EXISTANCES OF CH_3O_2 AND $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ RADICAL MIXTURES IN THE GAS PHASE OXIDATION REACTION OF METHANE

L. A. KHACHATRIAN, O. M. NIAZIAN and A. A. MANTASHIAN

The thermic oxidation of methane under static conditions has been studied by the radical freezing method in a temperature range of 455–525°C and at pressures 130–650 *tor*.

The results thus obtained indicate that in the thermic oxidation reaction of methane in a wide range of temperature and pressure the main active centres appear to be CH_3O_2 radicals. HO_2 radicals are formed in significant amounts only at comparatively high pressures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 46, 3030 (1972).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975.
3. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 1393 (1972).
4. M. Carlier, L. R. Sochet, J. Chem. Phys., 9, 1223 (1974).
5. Л. А. Хачатрян, Е. М. Кегелян, О. М. Ниязян, И. А. Варданян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 26, 1363 (1975).
6. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 856 (1976).
7. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниязян, ЖФХ, 51, 341 (1977).
8. M. Carlier, L. R. Sochet, J. Chim. Research., (S) 134, (M) 1632 (1977).
9. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниязян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
10. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 643 (1978); 32, 429 (1979).