

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

РОЛЬ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО  
 ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

В. Т. МИНАСЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

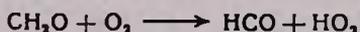
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VII 1980

Изучено термическое окисление метана при 460°C в широком интервале времен контакта с различными добавками H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Показано, что добавки в реакцию 0,32 тор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (что соответствует максимально образующимся в реакции без добавок) полностью снимают период индукции и реакция с самого начала идет с максимальной скоростью. На основании полученных экспериментальных данных сделано заключение, что разветвление цепей в реакции окисления метана осуществляется распадом перекисных соединений.

Рис. 3, библиографические ссылки 9.

Окисление метана относится к числу сложных цепных реакций, характеризующихся образованием стабильных промежуточных продуктов, имеющих промышленное значение. Исследования в этой области привели к определенным представлениям о механизме процесса. Однако вопрос об акте разветвления остается дискуссионным. Первоначально принималось [1], что разветвление осуществляется по реакции



Хор и Милл [2] высказали предположение еще об одном возможном пути разветвления через



хотя в работе [3] авторы пришли к выводу, что перекись водорода участвует лишь в акте инициирования цепей.

Недавние исследования показали [4, 5], что в реакции окисления метана разветвление цепей обусловлено распадом перекисных соединений. В свете этих представлений для выяснения роли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> нами была изучена реакция окисления метана в струевых условиях с различными добавками перекиси водорода.

Опыты велись на вакуумно-проточной установке. Реактором служила кварцевая трубка ( $d=4.4$  см,  $l=12$  см), обработанная водным раствором борной кислоты, высушенная при  $500^\circ$  в слабом токе воздуха и обработанная идущей реакцией при  $560^\circ$  до получения воспроизводимых данных. Стехиометрическая метано-кислородная смесь собиралась в стеклянных емкостях, откуда пропускалась через концентрированный раствор перекиси ( $\sim 98\%$ ) и вместе с парами  $H_2O_2$  поступала в реактор. Концентрация подаваемых добавок  $H_2O_2$  в реакционную смесь варьировалась в широких пределах, что осуществлялось изменением температуры ампулы, содержащей исходную перекись. На выходе из реактора образующиеся продукты реакции конденсировались в ловушке, погруженной в жидкий азот. При размораживании конденсата или разбавлении его водой при комнатной температуре наблюдалась частичная полимеризация  $CH_2O$ . Для ее исключения и уменьшения возможности взаимодействия между  $CH_2O$  и  $H_2O_2$  в ловушку, охлажденную жидким азотом, в начале каждого опыта добавлялось определенное количество воды. Для идентификации образующихся  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  проба вытягивалась непосредственно из зоны реакции шприцем объемом 1 мл [6] с последующим хроматографическим анализом продуктов. Шприц предварительно подогревался до  $65^\circ$  во избежание конденсации на его поверхности продуктов реакции.  $CH_2O$  и  $H_2O_2$  анализировались колориметрически на ФЭК с применением хромотроповой кислоты и сульфата титана.

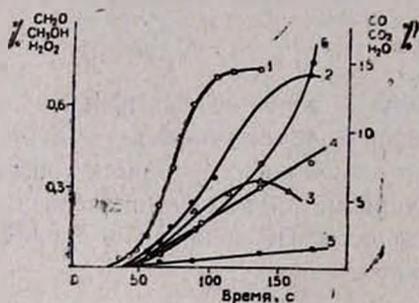


Рис. 1. Кинетика окисления метана при  $460^\circ C$  и общем давлении смеси  $CH_4:O_2 \rightarrow 1:2$  300 тор. 1— $CH_2O$ , 2— $CH_3OH$ , 3— $H_2O_2$ , 4— $CO$ , 5— $CO_2$ , 6— $H_2O$ .

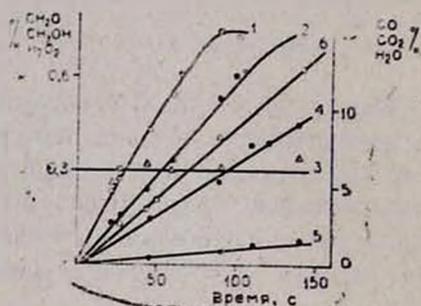


Рис. 2. Кинетика окисления метана при  $460^\circ C$  и общем давлении смеси 300 тор с добавкой  $H_2O_2$  0,32% на исходный метан. 1— $CH_2O$ , 2— $CH_3OH$ , 3— $H_2O_2$ , 4— $CO$ , 5— $CO_2$ , 6— $H_2O$ .

Как видно из рис. 1, максимальное количество  $H_2O_2$ , образующееся в данных условиях, составляет 0,32% на исходный метан. Накопление основных продуктов  $CH_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $H_2O_2$  носит автокаталитический характер. Формальдегид и перекись водорода одновременно достигают максимальных значений при  $\tau=120$  с, а метиловый спирт несколько позже. При этом максимальные количества  $CH_2O$  и  $CH_3OH$  одинаковы— $\approx 0,72\%$  на исходный метан. При добавке в реакцию 0,32%  $H_2O_2$  (что соответствует максимальному количеству, образующемуся в реак-

ции в чистой смеси) вид кинетических кривых резко меняется (рис. 2). Накопление продуктов реакции идет без периода индукции, характеризуясь с самого начала постоянной максимальной скоростью. Время достижения максимальных значений для основных продуктов смещается в сторону малых времен контакта. Величины добавок  $H_2O_2$  составляли 0,08 тор 0,32 > 1 тор. Уже при добавках 0,08 тор  $H_2O_2$  (что составляет 1/4 часть максимального количества  $H_2O_2$ , образующегося при реакции в чистой смеси), период индукции сокращается более чем в 2 раза (рис. 3, кр. 2 и 2'), а величина максимальной скорости и максимальный выход образующихся  $CH_2O$  и  $CH_3OH$  остаются неизменными. Начиная с 0,32 тор реакция идет без периода индукции и дальнейшие добавки в количествах, в несколько раз превышающих максимальную, существенно не меняют картину процесса.

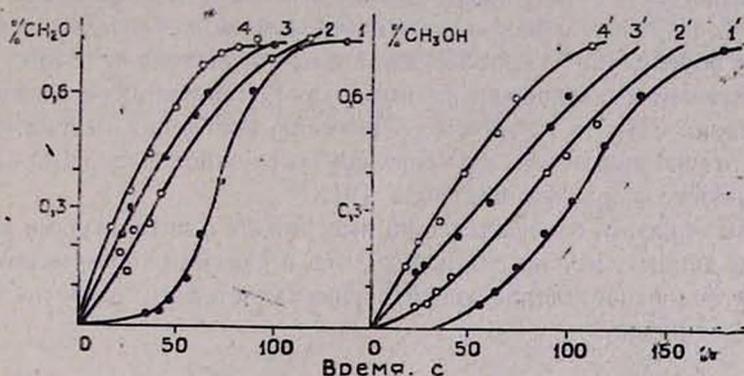
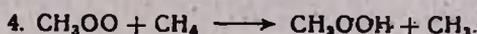
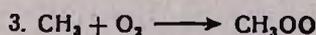


Рис. 3. Кинетика накопления  $CH_2O$  и  $CH_3OH$  при различных добавках перекиси водорода: 1 — без добавок  $H_2O_2$ ; 2 — 0,08%  $H_2O_2$ ; 3 — 0,32%  $H_2O_2$ ; 4 — > 1%  $H_2O_2$ .

Полученные экспериментальные результаты говорят в пользу того, что  $H_2O_2$  является одним из продуктов, ответственных за вырожденное разветвление цепей. Особое внимание обращает на себя тот факт, что добавки  $H_2O_2$  в количествах, соответствующих образующимся в реакции, полностью снимают период индукции и обеспечивают протекание реакции с максимальной скоростью с самого начала процесса. Однако необходимо учесть, что в этих условиях распад  $H_2O_2$  на два радикала  $OH$  приводит к образованию гидроперекиси метила по схеме



распад которой по реакции



приводит к более эффективному разветвлению цепей. Действительно, отношение скоростей реакций 5 и 1 определяется выражением

$$\frac{W_5}{W_1} = \frac{K_5 [\text{CH}_3\text{OOH}]}{K_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [M]} \quad (1)$$

где

$$K_5 = 10^{12.85} \cdot e^{-38500/RT} [7], \quad K_1 = 2,83 \cdot 10^{-7} \cdot e^{-46300/RT} [8].$$

Согласно [4],  $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 0,1$ .

В качестве  $M$  взято общее число частиц, участвующих в реакции ( $4,4 \cdot 10^{18}$  *част/см<sup>3</sup>*). Подставляя эти значения в выражение (1), при 730°K получим:  $W_5/W_1 > 80$ , т. е. скорость распада  $\text{CH}_3\text{OOH}$  в наших условиях будет в 80 раз выше скорости распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это и позволяет утверждать, что за разветвление цепей в реакции окисления метана ответственна реакция 5. Перекись водорода, согласно вышеприведенной схеме, стимулирует образование гидроперекиси метила. Исходя из этого становится понятным и экспериментальный факт [1] снятия периода индукции при добавках  $\text{CH}_2\text{O}$  в термическую реакцию окисления метана, т. к. известно, что уже при малых временах контакта окисление  $\text{CH}_2\text{O}$  приводит к образованию перекиси водорода [9].

Таким образом, основываясь на имеющихся в литературе и полученных нами данных, можно заключить, что в реакции термического окисления метана разветвление цепей осуществляется путем распада перекисных соединений.

## ՋՐԱՍՆԻ ԳԵՐՈՔՍԻԻ ԴԵՐԸ ՄԵԹԱՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԲԵՆԱԿՑԻԱՅԻՆՄ

Վ. Բ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացումը 460°C H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ի տարբեր քանակների ավելացման դեպքում: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայում առաջացած H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ի առավելագույն քանակի (0,32 տոր) ավելացումը լրիվ հանում է ինդուկցիայի ժամանակը և ռեակցիան սկզբից ևեթ ընթանում է արագության մեծագույն արժեքով: Ստացված տվյալների հիման վրա արվել է եզրակացություն, որ մեթանի օքսիդացման ռեակցիայում շղթաների ճյուղավորումը իրագործվում է գերօքսիդային միացությունների քայքայմամբ:*

## THE ROLE OF HYROGEN PEROXIDE IN THE THERMAL OXIDATION OF METHANE

V. T. MINASSIAN, G. L. GRIGORIAN and A. B. NALBANDIAN

The thermal oxidation of methane at 460°C with different additions of  $\text{H}_2\text{O}_2$  has been studied. It has been shown that additions of 0.32 *torr*

of  $H_2O_2$ , corresponding to the maximum amount of  $H_2O_2$  formed in the reaction completely removes the induction period and from the beginning the reaction proceeds at the highest rate. On the basis of the experimental data obtained it has been concluded that chain branching is realized due to decomposition of peroxide compounds.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Я. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 31, 851 (1957).
2. D. E. Hoare, A. Milne, Trans. Faraday Soc., 63, 101 (1967).
3. Л. Я. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 34, 1046 (1961).
4. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Квн. в кат., 17, 862 (1976).
5. J. P. Fisher, C. F. H. Tlrrer, Trans. Faraday Soc., 59, 1174 (1963).
6. Г. Л. Григорян, Е. Л. Поладян, Арм. хим. ж., 28, 160 (1975).
7. J. A. Vagnard, Intern. Oxid. Symp., San Francisco, California, 1967, p. 343.
8. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», 1970.
9. А. М. Маркевич Л. Ф. Филипова, ЖФХ, 31, 2646 (1957).