

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕТАНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ И ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ

Р. И. МОШКИНА, Л. Б. РОМАНОВИЧ, М. А. ТЕЙТЕЛЬБОЙМ,
С. С. ПОЛЯК и В. И. ВЕДЕНЕЕВ

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 23 XI 1987

Изучена кинетика окисления метана при разных составах метано-кислородных смесей при $T=705$ и 723 К и $P_0=305$ и 350 Торр. Показано, что селективность образования метанола растет с увеличением содержания метана и с уменьшением концентрации кислорода в смеси. Увеличение общего давления способствует повышению выхода метанола.

Рис. 3, библиографических ссылок 8.

Кинетике окисления метана посвящено большое число работ [1, 2]. В основном исследования проводились в температурном интервале $623-823$ К и давлениях не выше атмосферного. Значительный вклад в эти исследования внесен Налбандяном с сотр. [3, 4]. Ими изучались главным образом смеси состава $CH_4 : O_2 = 1 : 1$ и $2 : 1$ с целью установления оптимальных выходов основных промежуточных продуктов — метанола и формальдегида. В последнее время большое внимание уделяется исследованиям богатых метано-кислородных смесей при высоких давлениях и умеренных температурах, направленным на разработку новых процессов получения метанола [2]. Еще в классических работах Ньюитта с сотр. [5—7] было показано, что с повышением давления реакционной смеси основным продуктом окисления становится метанол. Важным обстоятельством здесь является тот факт, что значительный выход метанола наблюдается лишь в условиях избытка метана. В то же время в литературе мало данных по изучению богатых метано-кислородных смесей при низких давлениях.

Настоящая работа посвящена изучению влияния состава метано-кислородных смесей на выход метилового спирта и формальдегида, а также выяснению, связано ли увеличение селективности образования метанола с увеличением общего давления или это является спецификой богатых смесей.

Опыты по изучению кинетических характеристик реакции окисления метана и выхода продуктов в зависимости от состава смеси проводили в статических условиях в кварцевом реакторе с $d=4$ см, $l=25$ см при температурах 705 и 723 К и общем давлении 305 и 350 Торр. Продукты реакции анализировали хроматографически. Для определения CH_4 , O_2 и CO использовали колонку, заполненную молекулярными ситами (5 \AA), длина колонки $l=2$ м, $d=0,4$ см, $T=383$ К. Метилловый спирт, формальдегид и воду определяли на колонке, заполненной полихромом-1, обработанным 25% ОП-10 ($l=2$ м, $d=0,4$ см, $T=383$ К). Точность анализа всех указанных веществ, кроме метана,

составляла $\sim 5\%$, метан определялся с точностью $\sim 10\%$, CO_2 не анализировали.

Были исследованы метано-кислородные смеси двух типов:

I. Отношение $\text{CH}_4/\text{O}_2=1, 2, 5, 6, 8, 10,5, 12, 14,7$ и 16. Содержание горючего менялось от 50 до 94%, а кислорода—от 50 до 6%, соответственно ($T=705\text{ K}$, $P_0=305\text{ Torr}$; $T=723\text{ K}$, $P_0=350\text{ Torr}$).

II. Отношение $\text{CH}_4/\text{O}_2=0,8; 4,5; 6,0; 8,0$. Содержание кислорода оставалось постоянным (10%), а метана варьировалось от 8 до 80%. Постоянное начальное давление поддерживалось добавлением соответствующего количества гелия ($T=723\text{ K}$, $P_0=350\text{ Torr}$). Специальными опытами было показано, что добавки гелия в наших условиях практически не влияют ни на кинетику, ни на выход продуктов.

Характерные кинетические кривые для смесей I типа с отношением $\text{CH}_4/\text{O}_2=2, 8, 16$ показаны на рис. 1.

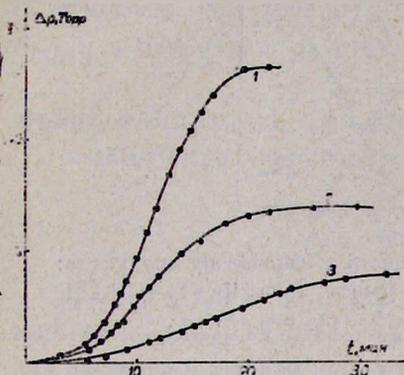


Рис. 1. Кинетика изменения давления в реакции окисления метана: $T=705\text{ K}$, $P_0=305\text{ Torr}$. 1 — $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$; 2 — $\text{CH}_4:\text{O}_2=8:1$; 3 — $\text{CH}_4:\text{O}_2=16:1$.

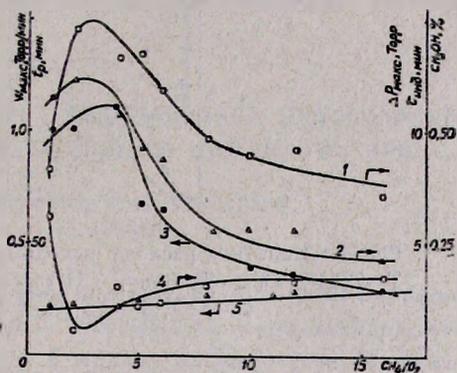


Рис. 2. Кинетические параметры окисления метана в зависимости от содержания метана в смеси: $T=723\text{ K}$, $P_0=305\text{ Torr}$. 1 — CH_3OH при $\Delta P_{\text{макс}}$, 2 — $\Delta P_{\text{макс}}$, 3 — $W_{\text{макс}} = \frac{d(\Delta P)}{dt}$, 4 — $\tau_{\text{инд}}$, 5 — время достижения $\Delta P_{\text{макс}}$.

На рис. 2 в зависимости от состава представлены следующие кинетические характеристики: период индукции — $\tau_{\text{инд}}$ (определен как время, за которое давление системы увеличивается на $0,3\text{ Torr}$); максимальный прирост давления — $\Delta P_{\text{макс}}$, время достижения $\Delta P_{\text{макс}}$ — t_p ,

максимальная скорость реакции $W_{\text{макс}} = \frac{d(\Delta P)}{dt}$. Концентрация метилового спирта на рис. 2 относится к моменту достижения системой $\Delta P_{\text{макс}}$.

Наиболее реакционноспособной является смесь состава $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$. Для этой смеси наблюдаются наименьший период индукции ($\tau = 1,5\text{ мин}$), наибольший прирост давления ($\Delta P_{\text{макс}} = 12\text{ Torr}$) и $W_{\text{макс}} = 1,1\text{ Torr/мин}$. Время достижения $\Delta P_{\text{макс}}$ линейно и незначительно растет с увеличением содержания метана и одновременным уменьшением кислорода в смеси.

Для выяснения влияния концентрации метана на максимальные концентрации метанола и формальдегида, а также на скорость их накопления и максимальную скорость реакции была подробно изучена кинетика окисления смесей, содержащих постоянное количество кислорода (II тип смесей). Типичные кривые расхода исходных веществ и накопления продуктов приведены на рис. 3 для смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{He} = 8 : 1 : 1$. Концентрации метилового спирта и формальдегида проходят через максимум, причем максимум концентрации CH_2O наступает несколько раньше, чем CH_3OH .

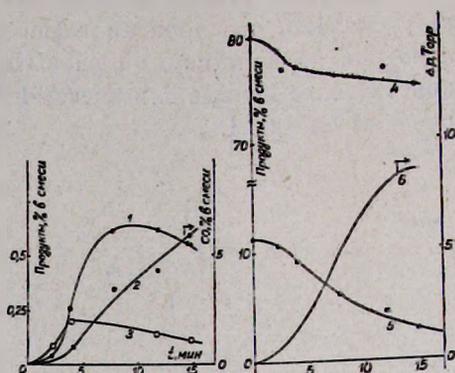


Рис. 3. Кинетика расхода исходных веществ и накопления продуктов: $T = 723 \text{ K}$, $P_0 = 359 \text{ Torr}$, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 8 : 1$ (смесь типа II). 1 — CH_3OH , 2 — CO , 3 — CH_2O , 4 — CH_4 , 5 — O_2 , 6 — ΔP .

Из зависимости максимальных концентраций $[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{макс}}$ и $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{макс}}$ от содержания CH_4 в смеси следует, что они растут с увеличением начальной концентрации метана.

Для всех изученных смесей отношение $[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{макс}} / [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{макс}}$ по мере увеличения концентрации метана растет и всегда больше единицы. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными Налбандяном с сотр. [8].

Наибольший интерес представляет поведение селективности образования метанола в зависимости от состава смеси. К сожалению, особенно в богатых смесях трудно анализировать малые расходы метана и, следовательно, надежно определять выходы продуктов по отношению к израсходованному метану. Поэтому были проведены расчеты селективности по расходу кислорода. Селективность была оценена также по метану, где расход CH_4 определялся по составу анализируемых продуктов реакции. Результаты оказались достаточно близкими. Все расчеты относятся к моменту достижения максимальной концентрации метанола.

Экспериментально установлено, что селективность растет по мере обогащения смеси. Однако рост селективности более выражен в смесях с переменным составом метана и кислорода (смесь типа I). Действительно, при увеличении концентрации метана примерно в 2 раза селективность в смесях типа I увеличивается в 10—12 раз, тогда как

в смесях с постоянным содержанием кислорода (смеси типа II) она увеличивается всего в ~ 2 раза.

Из приведенных выше результатов можно сделать вывод, что селективность зависит от содержания как метана в смеси, так и кислорода. Это находится в качественном согласии с данными Налбандяна с сотр. [8].

Таким образом, сильный рост селективности метанола при изменении содержания метана для смесей типа I объясняется в действительности резким уменьшением содержания кислорода. Такой же эффект наблюдается и при высоких давлениях [2].

Если сравнивать данные для высоких и низких давлений по селективности метанола, относящиеся к одному и тому же составу смеси, то можно сделать вывод, что селективность все же растет с увеличением давления. Так, например, для смеси состава $\text{CH}_4/\text{O}_2=18$ при давлении 50 атмосфер $S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 30\%$ [3], тогда как при давлении 350 *Torr* $S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 10\%$ (наст. работа).

ՄԵԹԱՆ-ԹԹՎԱՍՆԱՏԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Ի. ՄՈՇԿԻՆԱ, Լ. Բ. ՌՈՄԱՆՈՎԻՉ, Մ. Ա. ՏԵՅՏԵԼԲՈՅՄ,
Ս. Ս. ՊՈԼՅԱԿ Լ Վ. Ի. ՎԵԴԵՆԵՎ

$T=705$ և 723 K, $P_0=305$ և 350 տոր պայմաններում ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացման կինետիկան մեթան-թթվածնային խառնուրդների տարբեր բաղադրությունների դեպքում. Ցույց է տրված, որ ցածր ճնշումների տակ խառնուրդը մեթանով հարստացնելիս և թթվածնի պարունակությունը փոքրացնելիս աճում է մեթանոլի առաջացման ընտրողականությունը: Բարձր ճնշումների տվյալների հետ համեմատությունը թույլ է տալիս եզրակացնել, որ ընդհանուր ճնշման բարձրացումը բերում է մեթանոլի ելքի աճին:

THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF METHANE-OXYGEN MIXTURES ON THE KINETICS AND FORMATION OF PRODUCTS

R. I. MOSHKINA, L. B. ROMANOVICH, M. A. TEITELBOIM,
S. S. POLYK and V. I. VEDENEV

The kinetics of methane oxidation under different compositions of methane-oxygen mixtures has been studied at $T=705$ and 723 K, $P_0=305$ and 350 torr. It has been shown that the selectivity of methanol formation rises with the increase of methane content and with the decrease of oxygen concentration in the mixture. Increasing of total pressure promotes the rise of methanol yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Штерн В. Я. — Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., АН СССР, 1960, 496 с.
2. Hyman D. Yesser, Norman R. Hunter, Chondra B. Prakash — Chem. Rev., 1985 v. 85, № 4, p. 235.

3. Налбандян А. Б., Мантян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, 259 с.
4. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986, 227 с.
5. Newitt D. M., Haffner A. E. — Proc. Roy. Soc., 1932, v. A-134, p. 591.
6. Newitt D. M., Szego P. — Proc. Roy. Soc., 1934, v. A-147, p. 555.
7. Newitt D. M., Gardner J. B. — Proc. Roy. Soc., 1936, v. A-154, p. 329.
8. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Кин. и кат., 1976, т. 17, № 4, с. 862.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 36—43 (1988 г.)

УДК 541.124+531.124

ПОЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ОТРЫВА АТОМА ВОДОРОДА С УЧАСТИЕМ ТРЕТИЧНЫХ БУТИЛПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Л. А. ТАВАДЯН, В. А. МАРДОЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

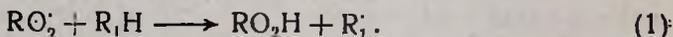
Поступило 10 XI 1987

Рассмотрены кинетические данные реакций третбутилпероксильных радикалов со стерически незатрудненными фенолами, ароматическими, предельными и непредельными альдегидами, пероксидными соединениями, полученные с помощью кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов.

Подтверждена высокая роль полярного эффекта и выявлен характер его проявления в реакциях отрыва атома водорода пероксильными радикалами.

Табл. 3, библиограф. ссылки 16.

Выяснение связи между строением молекул и их способностью вступать в различные химические реакции, в том числе и радикальные, является одной из актуальных проблем современной теоретической химии. В настоящее время поиски ответа на этот вопрос при исследовании радикальных реакций проводятся чаще всего путем эмпирического анализа экспериментальных значений констант скоростей элементарных реакций. Среди реакций этого класса по двум причинам особенно детально исследуются реакции отрыва атома водорода (ОАВ) от С—Н и О—Н связей органических соединений (R_1H) пероксильными радикалами (RO_2) [1—4],



Во-первых, данная реакция занимает одно из центральных мест в цепных свободно-радикальных процессах окисления [5—8]. Во-вторых, высокий уровень экспериментальных методов кинетических исследований позволяет изучить влияние свойств заместителей на реакционную способность (РС) молекул и пероксильных радикалов на основе измерений значений констант скорости реакции (1) (k_1) при варьировании структуры реагентов для реакционных серий.

Одним из наиболее часто используемых в литературе эмпирических правил, связывающих РС молекул с их структурой, является уравнение