

## ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

Изучена реакция окисления метана при 733 К и общем давлении 40 кПа в кварцевом реакторе. Показано, что с ростом величины отношения поверхности к объему ( $s/v$ ) скорость процесса увеличивается, сокращается период индукции. Обнаружено изменение состояния поверхности как по времени реакции, так и по длине реактора. Рассмотрено возможное участие  $H_2O$  в процессе активации поверхности.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 8.

В работе [1] экспериментально показана возможность гетерогенного инициирования термического окисления метана добавками  $H_2O_2$ . Для обеспечения эффективной генерации радикалов в объем реакционной смеси использовался двухсекционный реактор. Анализ полученных данных привел к выводу, что в объем реактора генерируются радикалы  $RO_2$ , ведущие цепь окисления.

Из кинетических закономерностей накопления продуктов окисления метана [2] следует, что и без добавок  $H_2O_2$  наличие системы концентрических кварцевых колец (1 секция реактора) приводит к сокращению периода индукции, изменению выхода и соотношения продуктов реакции. Сопоставлялись результаты, полученные с системой колец и без нее [3]. Был сделан вывод о возросшем влиянии гетерогенной составляющей на общий ход процесса.

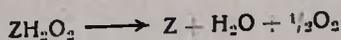
В настоящей работе с целью выявления условий, усиливающих действие гетерогенных факторов, рассматривалось влияние на реакцию окисления метана изменения отношения  $s/v$ ; обработки стенок и насадки реакционного сосуда, а также конструкции реактора.

Опыты велись в проточных условиях при 733 К и общем давлении 40 кПа со смесью состава  $CH_4 : O_2 = 2 : 1$ . Методика эксперимента подробно описана в [1]. Реактор и насадка были подвергнуты стандартной обработке борной кислотой.

Влияние изменения отношения  $s/v$  прослеживалось на основании сравнения данных, представленных в таблице.

На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления  $CH_3OH$ . Как видно из рисунка, в области  $s_0/v_0 \div s_2/v_2 \sim$  в 2 раза растет максимальная скорость образования  $CH_3OH$ , во столько же раз уменьшается период индукции. Количество  $CH_2O$ ,  $H_2O_2$  резко уменьшаются, при этом выход  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  растет. Особенно заметно увеличение общей поверхности сказывается на выходе  $H_2O$  ( $\sim 4$  кПа при  $t \approx 110$  с), скорость накопления которой в отличие от реактора без насадки становится соизмеримой со скоростями образования  $CH_2O$ ,  $CH_3OH$ .

Наблюдаемое в эксперименте гетерогенное расходование  $\text{CH}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  служит одним из источников образования  $\text{H}_2\text{O}$ :



Рост отношения  $s/v$  не оказывает заметного влияния на максимальный выход  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Только при переходе от  $s_2/v_2$  к  $s_3/v_3$  выход  $\text{CH}_3\text{OH}$  резко падает, а  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  не обнаруживаются.

Таблица

Влияние изменения величины  $s/v$  на выход продуктов

Тип реактора	Общая поверхность $s$ , $\text{см}^2$	Отношение поверхности к объему $s/v$ , $\text{см}^{-1}$	Максимальный выход продуктов, кПа		
			$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2$
Без насадки	150 $s_0$	1,2	0,4	0,2	0,043
Двухсекционный	216 $s_1$	2,4	0,4	0,08	0,008
Двухсекционный, заполненный кварцевыми трубочками	570 $s_2$	7,6	0,43	0,03	—
Двухсекционный, заполненный кварцевым боем	835 $s_3$	~19	0,08	—	—

Таким образом, на поверхности в определенных условиях реализуются процессы, связанные как с образованием, так и расходом продуктов реакции. Распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  на поверхности может эффективно инициировать цепной процесс окисления метана [1]. Однако, когда в общем процессе начинают доминировать реакции гибели радикалов, приводящие к эффективному обрыву цепей, скорость реакции падает (реактор, заполненный кварцевым боем,  $s/v=19 \text{ см}^{-1}$ ).

Подобный вывод относительно роли стенок делался в работе Садовникова [4], где было обнаружено, что при окислении этана в определенном интервале изменения  $s/v$  скорость окисления  $\text{C}_2\text{H}_6$  практически не меняется. Заметим, что подобная закономерность наблюдалась только в реакторе, обработанном HF, в котором, как и в реакторе, обработанном борной кислотой, согласно [5], вероятности  $\epsilon$  гибели  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  близки —  $\epsilon_{\text{HO}_2} < 10^{-4}$ ,  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} < 10^{-6}$ .

Чтобы оценить роль обработки поверхности в процессе окисления метана, система колец в двухсекционном реакторе была обработана 10% раствором КВг—веществом, для которого  $\epsilon_{\text{HO}_2}$  и  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$  на несколько порядков выше, чем для HF. При этом вторая секция реактора была по-прежнему обработана борной кислотой.

На рис. 2 приведены кривые образования продуктов при окислении метана в реакторе с комбинированной обработкой. Общая кинетическая картина заметно изменилась. Чтобы получить достаточные для анализа количества продуктов, температура реакции была повышена до 773 К. Из рисунка видно, что реакция протекает без автоускорения, с самого начала продукты накапливаются с максимальной скоростью.

Заметим, что максимальная скорость образования  $\text{CH}_3\text{OH}$  в данном случае более чем в 40 раз меньше, полученной в реакторе, обработанном только борной кислотой, а  $\text{CH}_2\text{O}$ —в несколько раз. Пероксид водорода не детектируется. В целом качественно получается та же картина, что и при окислении  $\text{CH}_4$  в пустом реакторе, обработанном  $\text{KBr}$  [6].

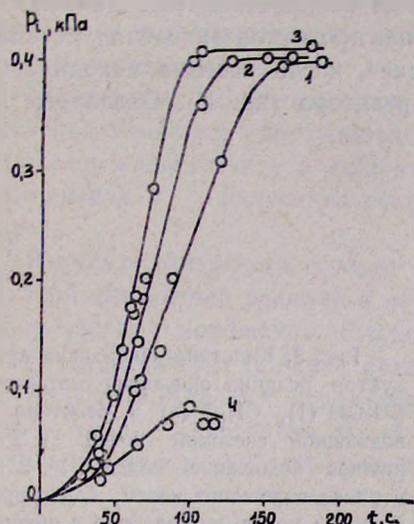


Рис. 1. Кинетика накопления  $\text{CH}_3\text{OH}$  в зависимости от величины отношения  $s/v$ . 1 —  $s_0/v_0$ , 2 —  $s_1/v_1$ , 3 —  $s_2/v_2$ , 4 —  $s_3/v_3$ . Реактор и насадка обработаны борной кислотой.

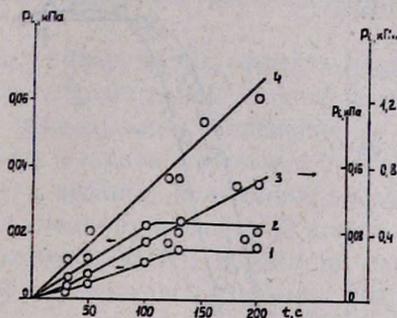


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов реакции окисления метана в реакторе с комбинированной обработкой. 1 —  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2 —  $\text{CH}_2\text{O}$ , 3 —  $\text{CO}$ , 4 —  $\text{H}_2\text{O}$ . Обработка насадки  $\text{KBr}$ .

В процессе окисления в этих условиях не удалось обнаружить радикалы, что указывает на резкое уменьшение их концентрации.

В аналогичных условиях в двухсекционном реакторе, обработанном борной кислотой, концентрация пероксидных радикалов достигает  $8 \cdot 10^{12}$  *част/см<sup>3</sup>* [1].

Сопоставляя полученные данные, можно говорить о том, что вклад стенок при окислении метана в основном зависит от того, насколько эффективно идет превращение на них промежуточных продуктов и сопровождается ли этот процесс переходом радикалов в объем. В условиях, когда переход значителен, увеличение  $s/v$  в определенном интервале может приводить к росту скорости процесса.

На скорость процесса может повлиять также и расположение насадки. В частности, в двухсекционном реакторе—это положение колец по оси реактора. Имеется два взаимно обуславливающих фактора, которые могут влиять на вклад гетерогенной составляющей: неоднородность распределения продуктов реакции по длине реактора и, как следствие, разные состояния поверхности (насадки) в зависимости от ее расположения.

Для изменения положения насадки вдоль оси был сконструирован кварцевый реактор с подвижной системой колец. Размеры реактора и насадки были те же, что и в случае двухсекционного реактора с неподвижной системой колец [1]. Общая длина реактора 9 см,  $d=4,3$  см, общая поверхность колец  $130$  см<sup>2</sup>. После стандартной обработки HF, покрытия стенок реактора борной кислотой и обработки текущей реакцией окисления метана были получены воспроизводимые данные. На рис. 3 представлены кривые накопления продуктов окисления метана— $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , полученные для случаев, когда насадка находилась в основании (кр. 1) и на выходе из реактора (кр. 1'). Оказалось, что

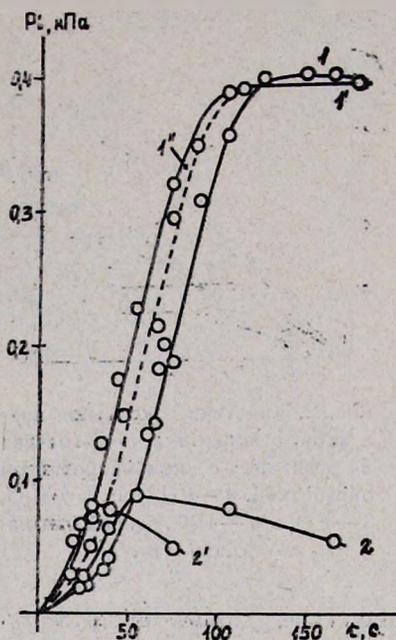


Рис. 3. Кинетика накопления продуктов реакции окисления метана— $\text{CH}_3\text{OH}$  (1),  $\text{CH}_2\text{O}$  (2) в реакторе с подвижной системой колец. 1, 2—нижнее положение колец, 1', 2'—верхнее положение колец, 1''—перемещение колец из верхнего в нижнее положение. Реактор и насадка обработаны борной кислотой.

перемещение колец вверх по ходу подачи реакционной смеси вызывает сокращение периода индукции ( $\sim$  в 1,6 раза). Максимальные количества  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  практически те же. Что касается  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то его максимальный выход в верхнем положении колец падает примерно в 2 раза, т. е. в реакторе с подвижной системой колец при неизменном соотношении  $s/v$  реализуются условия, когда процесс разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  идет глубже. В реакторе, обработанном борной кислотой, это приводит к дополнительному иницированию процесса. В случае, когда система колец обрабатывалась 10% раствором  $\text{KBr}$ —веществом, резко отличающимся от борной кислоты по своей активности к гибели радикалов, наблюдалось более эффективное подавление процесса окисления, когда кольца располагались на выходе реактора. То есть и в этом случае расположение колец влияло на ход реакции.

Наблюдаемые закономерности, по-видимому, во многом определяются влиянием продуктов реакции на состояние поверхности и, в частности, возможным действием воды. Известно, что добавки  $\text{H}_2\text{O}$  в исходную смесь  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$  приводят к сокращению периода индукции

[7]. Как отмечалось выше, с ростом  $S/V$  окисление метана сопровождается образованием значительных количеств воды, причем, когда насадка в виде колец находится в верхнем положении, регистрируемые количества  $H_2O$  еще выше. Согласно [8], на поверхности оксидов  $SiO_2$  и  $\gamma-Al_2O_3$  возможно образование кластеров с участием адсорбированной воды, эффективно влияющих на процесс разложения  $H_2O_2$ . Можно думать, что и на поверхности стекла, покрытого оксидом бора, вода участвует в формировании активной поверхности, и чем ее больше, тем заметнее ее действие.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в ходе процесса под влиянием образующихся продуктов реакции происходит непрерывное качественное и количественное преобразование поверхностных центров, т. е. изменение состояния поверхности реакционного сосуда.

В пользу сказанного говорит и факт обнаружения эффекта «памяти». При проведении реакции в реакторе, обработанном борной кислотой, в верхнем положении насадки и последующем понижении ее до основания реактора (нижнее положение) реакция протекает с периодом индукции, близким к полученному в верхнем положении насадки (рис. 3, кр. 1"). Более того, когда после откачки, проводимой в течение нескольких минут при температуре реакции (733 К), в реактор вновь подавалась смесь реагентов, эффект в определенной степени сохранился.

Из представленных результатов вытекает, что имеется непосредственная связь между составом продуктов и состоянием поверхности. Подбором условий проведения реакции, меняя степень взаимного влияния гетерогенной и гомогенной составляющих, можно регулировать цепной процесс окисления.

### ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՄԵՄՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՎԻՃԱԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻՎՅԱԿՆԵՐԸ

Վ. Ք. ՄԻՆԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱԽՅԱՆ

Մեթանի սբորդացման ուսումնասիրված է կվարցե փորձանոթում 733 К ջերմաստիճանի և 40 կՊա ընդհանուր ճնշման պայմաններում: Յույց է տրված, որ  $S/V$  մեծության աճի որոշակի տիրույթում պրոցեսի արագությունը մեծանում է, կրճատվում է ինդուկցիայի ժամանակը: Գոյություն ունի սերտ կապ արգասիքների բանակների հարաբերակցության և մակերևույթի վիճակի միջև: Օգտագործելով լցոնի շարժական տարբերակ, համակենտրոն օդակների համակարգի ձևով, բացահայտվել է մակերևույթի վիճակի փոփոխություն ինչպես ուսումնասիրված ընթացքում, այնպես էլ փորձանոթի երկարությունը:

Դիտարկված է  $H_2O$ -ի հնարավոր մասնակցությունը մակերևույթի ակտիվացման պրոցեսում:

# THE INFLUENCE OF THE EXTENT AND THE STATE OF THE REACTION VESSEL SURFACE ON THE METHANE OXIDATION REACTION

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

Methane oxidation has been studied at 733 K and the total pressure of 40 kPa in a silica reactor. It has been shown that the reaction rate increase and the induction period shortens inside the certain range of the S/V values. It has been discovered that the reaction products ratio is in close link with the state of the surface. The time changes of the state of the surface and also the changes along the reaction vessel have been detected. The possible participation of H<sub>2</sub>O in the process of the surface activation is discussed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 4, с. 984.
2. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 4, с. 987.
3. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 8, с. 623.
4. Sadownikow P. — Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion, 1933, b. 4, h. 5—6, s. 735.
5. Hoare D. E., Leacock G. B., Ruxton G. B. O. — Trans. Far. Soc., 1967, v. 63, № 538, p. 2498.
6. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986, с. 192.
7. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б. — ЖФХ, 1961, т. 35, с. 1458.
8. Арутюнян А. Ж., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1987, т. 28, № 5, с. 1121.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 90—94 (1988 г.)

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124:541.127

### РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА МАКСИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Эм. А. ОГАНЕСЯН, А. П. ЛУСПАРЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XI 1987

Реакция окисления альдегидов в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) изучена мало. Частичные сведения со-