

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 543.8

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ

С. Д. АРСЕНТЬЕВ

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2

e-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступило 12 XII 2007

Изучено превращение метана в водных растворах при воздействии ультразвуковых колебаний частотой 22 *кГц* в условиях кавитации. В продуктах реакции обнаружены формальдегид и монооксид углерода. Установлено, что формальдегид, который является основным продуктом, образуется даже если в исходном растворе нет кислорода. Введение кислорода в реагирующую смесь увеличивает скорость накопления формальдегида.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Известно, что при воздействии ультразвуковых колебаний частотой 850 *кГц* на водные растворы метана происходит его окисление с образованием формальдегида [1]. К сожалению, более подробные данные об этом процессе отсутствуют. Ранее нами были изучены кинетические закономерности накопления продуктов при озвучивании водных растворов этилена [2]. Было показано, что в этих условиях основным продуктом является формальдегид, скорость накопления которого растет при введении в раствор кислорода.

Целью настоящей работы было изучение кинетических закономерностей накопления формальдегида при озвучивании водных растворов метана.

Методика эксперимента

Подробно методика эксперимента описана в работе [3]. Озвучивание раствора при частоте 22 *кГц* осуществлялось в кварцевой кювете. Амплитуда колебаний торца волновода во всех опытах составляла $A = 15$ *мкм*. Кислород и метан подавались в кювету непосредственно из баллонов. Чистота метана превышала 99%. Кислород содержал ~3-5% азота.

Расход газов регулировался вентилями с точностью подачи $\sim 5\%$. Газы подавались в кювету со скоростью 8 мл/мин. Перед началом озвучивания производилось насыщение дистиллированной воды метаном или смесью метана с кислородом путем барботажа непосредственно в кювете в течение 60 мин. Специальными опытами было показано, что воспроизводимые результаты получаются при временах предварительного барботажа, превышающих 20 мин. Очевидно, за это время происходит насыщение раствора исходной реагирующей смесью. Согласно [4], растворимость метана составляет 9 мл на 100 мл воды при $P=1 \text{ атм}$. Расчет показывает, что при атмосферном давлении 86,7 кПа (680 Торр) перед началом озвучивания концентрация метана в воде составляет $(3,58 \cdot 10^{-6} \text{ моль/мл})$.

Эксперименты показали, что через $\sim 10 \text{ мин}$ после начала озвучивания температура раствора достигает значения $\sim 35\text{-}40^\circ\text{C}$ и далее остается неизменной.

За развитием процесса следили по количеству накапливающегося в растворе формальдегида. Измерение концентрации формальдегида проводили с использованием хроматроповой кислоты на фотоэлектроколориметре "КФК-2". С этой целью в заданный момент времени озвучивание раствора прекращалось, и содержимое кюветы анализировалось на содержание формальдегида.

Хроматографический анализ газовой фазы показал наличие незначительных количеств монооксида углерода.

Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления формальдегида при озвучивании водных растворов метана в отсутствие подачи молекулярного кислорода. Кр. 1 получена в условиях, когда барботаж метана производился в течение 60 мин до начала озвучивания и прекращался при включении генератора ультразвука. Кр. 2 получена в условиях, когда барботаж метана начинался за 60 мин до начала озвучивания и продолжался до окончания процесса.

Аналогичные данные были получены при использовании в качестве исходного реагента эквимольной смеси метана с кислородом (рис. 2). Как видно из рис. 1 и 2, накопление формальдегида во всех случаях с самого начала процесса протекает с максимальной скоростью. Значения максимальных скоростей накопления формальдегида, рассчитанные по данным рис. 1 и 2 для различных условий проведения процесса, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Максимальные скорости накопления формальдегида ($W_{\max} \times 10^9$ моль/мл·мин), полученные при различных условиях проведения процесса. $A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц

Реагент	CH_4		$\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$	
Опыт	1	т	3	4
W_{\max}	0,9	т,7	3,5	10,3

1, 3 – продувка раствора исходным реагентом в течение 60 мин до начала озвучивания; 2, 4 – продувка раствора исходным реагентом в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

Эксперименты показали, что в ряде случаев накопление формальдегида происходит с замедлением (рис. 1 и 2). Возможной причиной уменьшения скорости накопления формальдегида могут быть реакции его расхода. В пользу такого предположения говорит факт обнаружения в продуктах реакции монооксида углерода. В случае, когда озвучивание раствора производится без подачи газа, замедление накопления формальдегида может быть также связано с расходом растворенного метана.

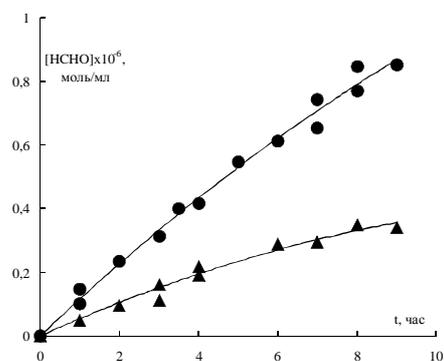


Рис. 1. Кинетика накопления формальдегида при озвучивании водных растворов метана. $A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц: ▲ – продувка раствора метаном в течение 60 мин до начала озвучивания, ● – продувка раствора метаном в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

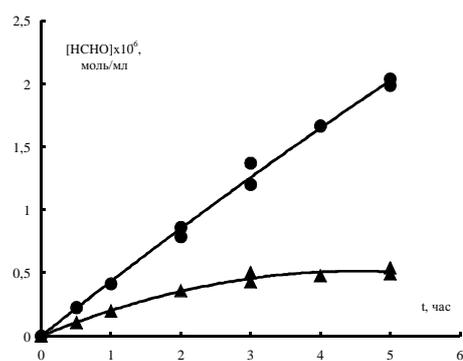


Рис. 2. Кинетика накопления формальдегида при озвучивании водных растворов метан-кислородной смеси. $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц: ▲ – продувка раствора смесью в течение 60 мин до начала озвучивания, ● – продувка раствора смесью в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

Из приведенных данных можно заключить, что наличие в исходной смеси кислорода приводит к ускорению процесса образования формальдегида и увеличению его концентрации. В связи с этим было изучено влияние концентрации кислорода в исходной смеси на скорость накопления формальдегида. При этом подача реагентов производилась барботажем газовой смеси непосредственно в реактор, заполненный дистиллированной водой в течение 60 мин до начала озвучивания. После начала озвучивания подача реагентов в реактор прекращалась. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость максимальной скорости накопления формальдегида ($W_{\max} \times 10^9$ моль/мл • мин) от концентрации кислорода в исходной смеси. $A = 15$ мкм, $v = 22$ клц

[O ₂], %	0	2	4	6.5	9	15	20	33	50
W _{max}	0,9	1,4	2,0	2,7	3,3	3,2	3,5	3,3	3,5

Из данных табл. 2 следует, что наиболее сильное влияние кислорода наблюдается при [O₂] ≤ 9%. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода практически не меняет скорость накопления формальдегида. Вероятно, это объясняется тем, что при [O₂] > 9% содержание кислорода в растворе, вследствие его ограниченной растворимости (~2,2·10⁻⁶ моль/мл) [4], достигает своего максимального значения.

Таким образом, установлено, что при озвучивании водных растворов метана основным продуктом, накапливающимся в растворе, является формальдегид, скорость накопления которого растет при введении в раствор кислорода.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՈՒՄԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱՎԻՏԱՅԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ս. Դ. ԱՐՄԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրված է մեթանի փոխակերպումը ջրային լուծույթներում, 22 կՀց հաճախականության գերձայնային տատանումների ազդեցությամբ, կավիտացիայի պայմաններում: Պարզվել է, որ մեթանի օքսիդացման հիմնական արգասիք է հանդիսանում ֆորմալդեհիդը: Բացահայտվել է, որ ֆորմալդեհիդը առաջանում է նույնիսկ ելային լուծույթում թթվածնի բացակայության դեպքում: Մոլեկուլյար թթվածնի առկայությունը ռեակցիոն խառնուրդում մեծացնում է ֆորմալդեհիդի կուտակման արագությունը:

OXIDATION OF METHANE IN WATER SOLUTIONS UNDER THE EFFECT OF CAVITATION

S. D. ARSENTIEV

A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 P. Sevak str., Yerevan, 0014, Armenia
E – mail: arsentiev53@mail.ru

The conversion of methane dissolved in water under the effect of ultrasonic vibration has been studied. Experiments were carried out in a quartz cell with water-cooling. In order to estimate the intensity of ultrasonic vibration, the amplitude of displacement of the tip of wave conductor was measured. In order to detect reaction products and determine their concentration, the process was stopped at the certain time and a part of reacting mixture was removed for chromatographic and photocolometric analyses. It was shown that when the intensity of vibration at frequency 22 kHz provides the appearance of the cavitation, the oxidation of methane is observed. At this formaldehyde was found to be the main molecular product accumulated in the solution. Oxidation process occurs even in the absence of molecular oxygen in the initial solution. The addition of oxygen sharply increases the rate of formaldehyde accumulation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Эльпинер И.Е., Сокольская А.В. // ЖФХ, 1971, т. 45, №12, с. 3071.
- [2] Арсентьев С.Д. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №1, с. 3.
- [3] Арсентьев С.Д. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 18.
- [4] Справочник химика, том 2 (изд. 2), М.-Л., Химия, 1964, 1168 с.