

2. Гетерогенное разветвление цепей в цепных газофазных процессах окисления альдегидов вследствие гетерогенного радикального распада органических пероксидных соединений, в частности соответствующих пероксикислот RCO_3H , образующихся в этих реакциях [5].

Использование новой методики изучения реакций пероксидных радикалов с органическим соединением на твердой поверхности в капиллярном реакторе, обработанном тем или иным веществом, в условиях, исключая гомогенные реакции [17, 18], позволило прямыми опытами продемонстрировать наличие гетерогенной реакции радикалов CH_3O_2 с метаном [17-21]. На основании экспериментальных данных по термическому окислению метана, полученных методом ЭПР, в реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием [3, 5], и оценки скорости образования CH_3OOH в [4] сделан вывод о реализации гетерогенных реакций радикалов CH_3O_2 с метаном и формальдегидом. Кроме того было заключено, что окисление метана представляет собой гомогенно-гетерогенный процесс с участием радикалов как в газовой фазе, так и на поверхности. В [8, 9] при газофазном окислении пропионового альдегида при 803 К было обнаружено увеличение скорости процесса и выхода пероксида водорода, сопровождающееся уменьшением концентрации радикалов HO_2 в газовой фазе с увеличением величины поверхности реактора при заполнении его насадкой, что было объяснено гетерогенным взаимодействием радикалов HO_2 с альдегидом, приводящим к образованию H_2O_2 .

Известно, что разветвление цепей в процессах низкотемпературного окисления альдегидов связано с гетерогенным радикальным распадом органических пероксидных соединений, а при высоких температурах – пероксида водорода, образующихся в этих реакциях [5]. Не исключено, что последнее может иметь место и в случае метана наряду с гомогенным распадом пероксидных соединений. Кстати, в [1] на основании зависимости скорости реакции окисления метана от диаметра реакционного сосуда, обнаруженной в [28], высказано предположение о возможности гетерогенного разветвления цепей. Причем в зависимости от состояния поверхности реакционного сосуда будет преобладать либо гомогенный, либо гетерогенный процесс разветвления.

В пользу сказанного свидетельствуют полученные методом ЭПР данные о радикальном распаде на твердой поверхности CH_3OOH и H_2O_2 [5, 29], ответственных за разветвление цепей в процессе термического окисления метана.

Обобщая изложенные выше данные, постоянство скорости термического окисления метана можно объяснить заполнением поверхности реактора, ограничивающим гетерогенные реакции радикалов и радикального распада пероксидных соединений, ответственных за разветвление цепей.

Институт химической физики им. А. Н. Нальбандяна НАН РА
e-mail ivardan@ichph.sci.am

Академик И. А. Варданян

К вопросу о постоянстве скорости термического окисления метана

Рассмотрены и обсуждены литературные данные, касающиеся постоянства скорости термического окисления метана. Принимая во внимание возможность гетерогенного радикального распада пероксидных соединений, ответственных за разветвление цепей в этой реакции, а также гетерогенных реакций пероксидных радикалов с органическими соединениями, в частности с метаном, сделан вывод, что постоянство скорости вызывается насыщением поверхности вследствие ограниченности числа активных центров на ней.

Ակադեմիկոս Ի. Ա. Վարդանյան

Մեթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայի արագության հաստատունության հարցի վերաբերյալ

Քննարկվել են մեթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայի արագության հաստատունության մասին առկա գրական տվյալները: Նկատի ունենալով այդ ռեակցիայում ճյուղավորման համար պատասխանատու պերօքսիդային միացությունների հետերոգեն ռադիկալային քայքայումը և օրգանական միացությունների հետ պերօքսիդային ռադիկալների հետերոգեն ռեակցիաների հնարավորությունը՝ եզրակացվել է, որ այն կապված է ռեակցիոն անոթի մակերևույթի հագեցման հետ, որը սահմանափակում է ռեակցիայի արագությունը:

Academician I. A. Vardanyan

About the Question of Rate Constancy of Methane Thermic Oxidation

The data regarding to the question of rate constancy of methane thermic oxidation have been considered and discussed. Taking into consideration the last data about the possibility of heterogeneous radical decay of peroxide compounds, responsible for chain branching, and heterogeneous reactions of peroxy radicals with organic compounds, the conclusion has been made that the rate constancy is connected with the surface saturation.

Литература

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М. Изд-во АН СССР. 1958. 605 с.
2. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М. Изд-во АН СССР. 1960. 281 с.
3. Vardanyan I. A., Nalbandyan A. B. – Int. J Chem. Kinet. 1985. V. 17. P. 901.
4. Keheyan Ye. G., Vardanyan I. A. – Chem. J Arm. 1998. V. 51. № 3-4. P. 177.

5. *Налбандян А. Б., Варданян И. А.* Современное состояние проблемы газо-фазного окисления органических соединений. Ереван. Изд-во АН Арм. ССР. 1986. 228 с.
6. *Азатян В. В.* – Хим. физика. 1982. Т. 1. № 4. С. 491.
7. *Азатян В. В.* Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черноголовка, Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН. 2017. 448 с.
8. *Луспарян А. П., Оганесян Эм. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* – Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 5. С. 333.
9. *Луспарян А. П., Оганесян Эм. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* – Кин. и ка тализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 993.
10. *Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* – ДАН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 611.
11. *Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* – Хим. физика. 1986. Т. 5. № 3. С. 393.
12. *Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* – ДАН АН ССР. 1988. Т. 86. № 4. С. 170.
13. *Behnke W., Nolting F., Zetzsch C.* – J Aerosol Science. 1987. V. 18. № 1. P. 65.
14. *Behnke W., Hollander W., Koch W. et al.* – Atmospheric Environment. 1988. V. 22. № 6. P. 1113.
15. *Бахчаджян Р. А., Газарян К. Г., Варданян И. А.* – Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 659.
16. *Vakchadjyan R. H., Vardanyan I. A.* – Int. J Chem. Kinet. 1994. V. 26. № 11. P. 595.
17. *Манучарова Л. А., Царукян С. В., Варданян И. А.* – ДНАН РА. 2003. Т. 103. № 2. С. 121.
18. *Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A.* – Int. J Chem. Kinet. 2004. V. 36. № 1. P. 591.
19. *Манучарова Л. А., Царукян С. В., Варданян И. А.* – ДНАН РА. 2007. Т. 107. № 3. С. 239.
20. *Jalali H. A., Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A.* – Russian J Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 3. P. 83.
21. *Vardanyan I. A., Manucharova L. A., Jalali H. A., Tsarukyan S. V.* – Chem. J Arm. 2012. V. 65. № 1. P. 132.
22. *Арустамян А. М., Варданян И. А.* – Хим. физика. 1997. Т. 16. № 11. С. 86.
23. *Арустамян А. М., Варданян И. А.* – Хим. физика. 1999. Т. 18. № 4. С. 34.
24. *Jenkins C. A., Murphy D. M., Rowlands C. C., Egerton T. A.* – J Chem. Society, Perkin Transactions 2. 1997. P. 2479.
25. *Attwood A. L., Murphy D. M., Edwards J. L. et al.* – Research on Chemical Intermediates. 2003. V. 29. № 5. P. 449.
26. *Attwood A. L., Edwards J. L., Rowlands C. C., Murphy D. M.* – J Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 1779.
27. *Ravishankara A. R.* – Science. 1997. V. 276. P. 1058.
28. *Norrish R. G. W., Reagh J. D.* – Proc. Roy. Soc. 1940. A-176. P. 429.
29. *Багдасарян Г. О., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* – ДАН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 362.