

CCA-524

547.211:543.872

Note

## L'oxydation partielle du méthane par initiation avec l'ozone. VII. Le mécanisme de la réaction d'oxydation

I. Vodnár et G. J. Kulcsár

Université Babes-Bolyai Cluj. Chaire de technologie chimique générale  
(R. S. Roumaine)

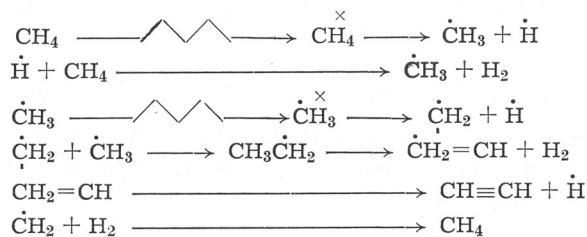
Reçu le 21 juin 1968

Se basant sur des dates dans la littérature de l'oxydation des paraffines en phase gazeuse et sur les résultats de propres expériences dans ce domaine, nous proposons un mécanisme pour la réaction d'oxydation partielle du méthane sous l'action des décharges électrique obscures (c'est-à-dire en présence de l'ozone et de l'oxygène atomique).

Sur l'oxydation du méthane sous l'action de décharges électriques de divers types un certain nombre de travaux<sup>1-6</sup> a été publié; on y trouve des dates concernant les produits finaux de la réaction, mais le problème du mécanisme de la réaction n'y est pas traité.

Se basant sur des dates dans la littérature de l'oxydation des paraffines en phase gazeuse et sur les résultats de propres expériences dans ce domaine<sup>7-10</sup>, nous proposons un mécanisme pour la réaction d'oxydation partielle du méthane sous l'action de décharges électriques obscures (c'est à dire en présence de l'ozone et de l'oxygène atomique).

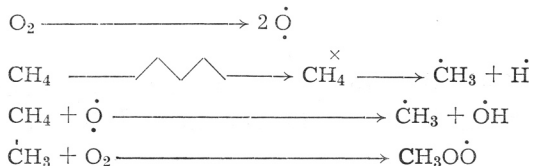
Nous avons choisi comme point de départ les résultats obtenus par Wiener et Burton<sup>11</sup> pour la décomposition du méthane sous l'action de décharges électriques obscures, à la base desquels résultats ils ont proposé le mécanisme suivant de la réaction:



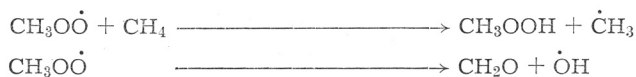
Etant donné que dans nos expériences nous avons également employé des décharges électriques obscures et travaillé avec des mélanges de gaz à haute teneur d'oxygène, (35—50% vol), on peut admettre que dans nos expériences se sont formés, par la décomposition du méthane des radicaux de méthyle, lesquels avec l'oxygène moléculaire présent ont formé des radicaux de perméthoxyle, comme cela arrive dans le cas de l'oxydation du méthane par initiation avec l'ozone en dehors des champs électriques<sup>12-15</sup>:



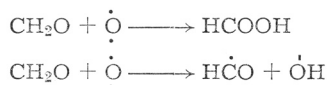
Dans notre cas la formation des radicaux de méthyle a été facilitée grâce à la haute concentration d'oxygène atomique qui est considéré l'initiateur de la réaction d'oxydation:



Comme l'analyse spectrographique (IR) et chimique ont mis en évidence dans les produits de réaction tant l'hydroperoxide de méthyle que la formaldéhyde et tenant compte en même temps aussi des résultats obtenus par plusieurs auteurs<sup>12-15</sup> nous pouvons admettre que la réaction continue dans la manière suivante:



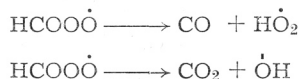
Dans les produits de réaction on a trouvé également le CO, et le CO<sub>2</sub>, ce qui nous indique le fait qu'une partie de la formaldéhyde continue de réagir avec l'oxygène atomique donnant l'acide formique et des radicaux de formyle:



Le radical de formyle sous l'action de l'oxygène moléculaire se transforme en radical d'acide performique.



qui de suite peut entrer en réaction avec le méthane, donnant de petites quantités d'acide performique. La plus grande partie des radicaux de l'acide performique se décompose,



comme c'est indiqué dans le travail de Stern<sup>16</sup>. La plus grande partie des radicaux d'hydroxyle sont détruits sur la surface du vase de réaction, mais une partie peut agir sur le méthane.



donnant naissance aux radicaux de méthyle et à l'eau, ou sur l'oxygène atomique avec formation de radicaux de perhydroxyle



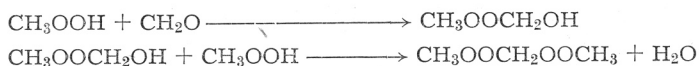
qui se décomposent sur la surface du vase de réaction ou entrent en réaction avec le méthane.



comme l'a indiqué également Roger Mari<sup>7</sup>, qui a étudié l'oxydation du méthane aux températures entre 400 et 450° C.

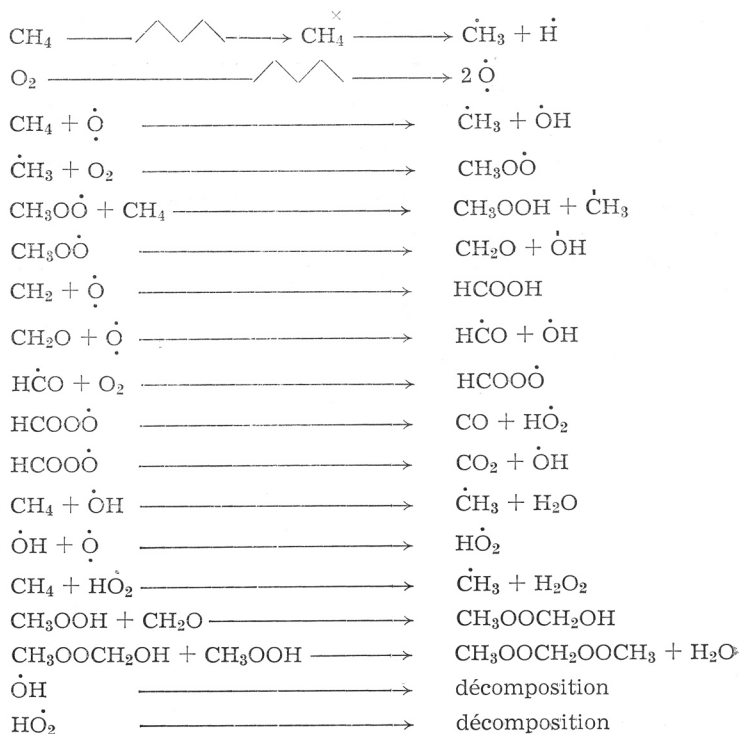
En prenant en considération le fait que nos expériences ont été faites à la température de chambre, on peut expliquer très bien la présence de l'hydroperoxyde de méthyle dans les produits de réaction.

Dans un travail antérieur<sup>10</sup> nous avons montré que dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé, outre des produits d'oxydation liquides et gazeux, il se forme également un produit solide de nature organique et ayant caractère peroxydique. Par conséquent, le cycle de réactions dans le cadre du mécanisme d'oxydation du méthane sous l'action des décharges électriques obscures peut être complété avec les deux réactions suivantes:



dans lesquelles par réaction de l'hydroperoxyde de méthyle avec la formaldehyde il se forme d'abord l'hydroxydimethylperoxyde qui sous l'action catalytique du mur du vase de haute tension (confectionné de quartz), se condense avec une molécule d'hydroperoxyde de méthyle et se transforme probablement en bis-(méthylperoxy)-méthane.

En résumé à base des résultats analytiques qualitatifs et quantitatifs obtenus par nous, et conformément aux résultats obtenus d'autres chercheurs, pour l'oxydation partielle du méthane sous l'action de décharges électriques obscures, à température et pression ordinaire, nous proposons le mécanisme suivant de réaction:



## BIBLIOGRAPHIE

1. D. N. Andreev, *Organicheskiĭ sintez v elektricheskikh razryadah*. Izdatel'stvo Akad. Nauk SSSR, Moskva-Leningrad, 1953.
2. G. Egloff et J. Morrel, U.S. Patent 1710155, 1929; C. A. **23**, 2820.
3. A. K. Brewer et P. D. Kueck, *J. Phys. Chem.* **35** (1931) 1281, 1293.
4. T. S. Wheeler et E. W. Blair, *J. Soc. Chem. Ind.* **41** (1922) 331 T.
5. R. T. Elworthy, *Trans. Roy. Soc. (Canada)* III **16** (1922) 93.
6. E. Briner et H. Hofer, *Helv. Chim. Acta* **23** (1940) 800.
7. G. J. Kulcsár, I. Vodnár et L. Cormos, *Studia Univ. Babes-Bolyai (Cluj) Ser. Chem.* **10** (1965) 35.
8. G. J. Kulcsár et I. Vodnár, *Studia Univ. Babes-Bolyai (Cluj) Ser. Chem.* **11** (1966) 49.
9. I. Vodnár et G. J. Kulcsár, *Studia Univ. Babes-Bolyai (Cluj) Ser. Chem.* **11** (1966) 61.
10. I. Vodnár et G. J. Kulcsár, *Rev. Roumaine Chim.* **12** (1967) 401.
11. H. Wiener et M. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 5815.
12. N. A. Kleimenov, I. N. Antonova, A. M. Markevici et A. B. Nalbandian, *Zhur. Fiz. Khim.* **30** (1956) 794.
13. N. A. Kleimenov, I. N. Antonova, A. M. Markevici et A. B. Nalbandian, *Zhur. Fiz. Khim.* **54** (1957) 321.
14. N. A. Kleimenov et A. B. Nalbandian, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **122** (1958) 103.
15. N. A. Kleimenov et A. B. Nalbandian, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **122** (1958) 420.
16. V. I. Stern, *Mehanizm okisleniya uglevodorodov v gazovoi faze*, Izdatel'stvo Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1960.
17. R. Mari, M. Letort, M. Niclause et M. Dzierzynski, *Compt. Rend.* **252** (1961) 3241.

## IZVOD

**Parcijalna oksidacija metana inicirana ozonom. VII. Mehanizam reakcije oksidacije***I. Vodnár i G. J. Kulcsár*

Na osnovu podataka iz literature i rezultata vlastitih istraživanja, predložen je mehanizam reakcije parcijalne oksidacije metana u plinskoj fazi uz inicijaciju pomoću električnog izboja. Predloženi mehanizam je regenerativni ciklus od 18 reakcija u kojem se oksidacija metana odvija preko perokso-radikala. Ciklus biva prekinut stvaranjem čvrstoga bis-(metilperoksi)-metana.

BABES-BOLYAI UNIVERZITET  
CLUJ, RUMUNJSKA

Primljeno 21. lipnja 1968.