

ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

I. ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА СИЛИКАГЕЛЕ

Л. А. НЕРСЕСЯН, А. А. МУРАДЯН, Т. А. ГАРИБЯН, Л. Я. МАРГОЛИС и
А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1977

Кинетическим методом вымораживания радикалов изучена реакция каталитического окисления формальдегида на силикагеле (уд. поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$) в интервале $570\text{--}630^\circ\text{C}$. Показано, что в изученных условиях окисление альдегида протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Доказательством этого является обнаружение в газовой фазе гидроперекисных радикалов, переходящих с поверхности катализатора в объем.

Рис. 3, библиографических ссылок 9.

В работе [1] методом раздельного калориметрирования в потоке показано, что окисление метана на различных катализаторах протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Установлено [2], что при гетерогенно-гомогенном окислении метана в газовой фазе присутствуют большие концентрации свободных перекисных радикалов. Поскольку формальдегид является главным промежуточным продуктом окисления метана, то изучение кинетических закономерностей его каталитического окисления имеет важное значение для установления механизма окисления метана на гетерогенных катализаторах.

Гомогенное окисление формальдегида достаточно хорошо изучено [3—5]. Показано, что на него сильное влияние оказывают гетерогенные факторы (природа и состояние стенки реактора). Так например, в реакторах, обработанных борной кислотой, окисление формальдегида протекает автокаталитически, продуктами реакции являются CO , H_2O и перекись водорода. В реакторах, обработанных солями металлов, окисление формальдегида практически с самого начала идет с максимальной скоростью, а в продуктах обнаруживаются CO и H_2O . Показано также, что в реакторе, обработанном борной кислотой, в интервале $500\text{--}700^\circ$ в реакционной зоне обнаруживаются гидроперекисные радикалы, максимальная концентрация которых достигает $\sim 10^{14} \text{ част/см}^3$.

Работ по гетерогенно-каталитическому окислению формальдегида сравнительно мало. Существенная роль объемных стадий установлена

при окислении формальдегида на железо-молибденовом катализаторе в интервале 200—400° [7]. В этом случае продуктами реакции являются CO , H_2O и незначительное количество муравьиной кислоты. Гетерогенно-гомогенный характер окисления CH_2O на силикагеле, окиси алюминия и серебрянном катализаторе показан в [1, 8]. Продуктами реакций на этих катализаторах являются CO , CO_2 , H_2O и H_2 . В зависимости от катализатора и условий проведения опытов изменяется соотношение как между продуктами реакций, так и между гетерогенными и гомогенными стадиями.

Можно было предположить, что, как и при гетерогенно-гомогенном окислении метана, переход реакции окисления формальдегида в объем должен сопровождаться появлением в газовой фазе нестабильных промежуточных продуктов—свободных радикалов, являющихся ведущими активными центрами гомогенного окисления формальдегида. Поэтому представлялось интересным исследовать каталитическое окисление формальдегида кинетическим методом вымораживания радикалов [6], позволяющим не только фиксировать свободные радикалы, но и изучать закономерности их накопления в зависимости от разных параметров проведения реакции.

Экспериментальная часть

Реакция каталитического окисления формальдегида изучалась в проточном реакторе с использованием кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [6]. Реактор представлял кварцевую трубку диаметром 8 мм и высотой 30 мм. Удельная поверхность использованного катализатора—силикагеля марки КСК, составляла 300 м²/г. Для опытов отбиралась фракция 0,5—1 мм, объем катализатора равнялся 0,8 см³. Капилляр для вытягивания части прореагировавшей реакционной смеси находился в непосредственной близости к слою катализатора. Формальдегид получался термической возгонкой α -полиоксиметилена. Поток очищенного воздуха в колбе с α -полиоксиметиленом насыщался парами формальдегида, а затем подавался в реакционный сосуд. Концентрация CH_2O в исходной смеси регулировалась изменением температуры в колбе с α -полиоксиметиленом. Содержание формальдегида в исходной смеси и на выходе из реактора, а также концентрации продуктов реакции определялись методом газо-адсорбционной хроматографии. Для анализа CH_2O и CO_2 применялась 3-метровая колонка диаметром 3 мм, наполненная порapakом N; газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин; ток на нити катарометра—160 ма. H_2 , CO , O_2 и N_2 определялись на 5-метровой колонке ($d=3$ мм) с молекулярным ситом 13X; газ-носитель—аргон; скорость 40 мл/мин; ток на нити катарометра—80 ма.

Результаты и их обсуждение

Окисление формальдегида на силикагеле проводилось при атмосферном давлении в интервале 570—630°, в условиях, близких к началу заметной реакции окисления метана на этом катализаторе. Концентрация формальдегида в исходной смеси с воздухом составляла 2,3%. Опыты показали, что основными продуктами окисления альдегида на силикагеле являются CO , CO_2 , H_2 и H_2O , а в газовой фазе выше 530° обнаруживаются свободные радикалы, идентифицированные как гидрперекисные [9].

В изученном интервале времен контакта и температур максимальная конверсия CH_2O в пустом реакторе достигает 8%, причем гидрперекисные радикалы не были обнаружены.

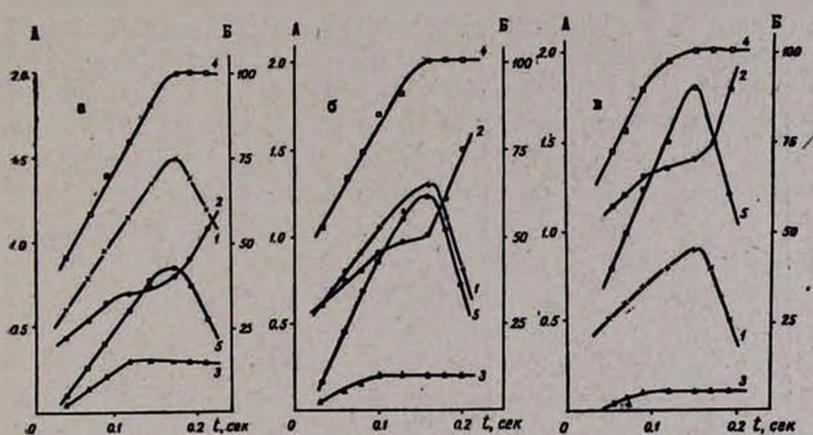


Рис. 1. Кинетика окисления CH_2O на окиси алюминия при 570 (а), 600 (б) и 630° (в). 1 — CO , 2 — CO_2 , 3 — H_2 , 4 — конверсия CH_2O , 5 — концентрация радикалов HO_2 . Состав реакционной смеси (об. %): 2,3 CH_2O , 97,7 воздуха. А — C_{CO} , C_{CO_2} , C_{H_2} , об. %; $C_{\text{HO}_2} \cdot 10^{-13}$ част/см³, Б — конверсия CH_2O , %.

Кинетические кривые расходования формальдегида, накопления свободных радикалов и продуктов окисления на силикагеле при 570, 600, 630° приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что, как и при окислении метана на силикагеле [1], в изученном интервале времен контакта и температур максимальное значение концентрации свободных радикалов (кр. 5) наблюдается при том времени контакта, при котором выход окиси углерода (кр. 1) максимальный. При этом времени контакта наблюдается также полная конверсия CH_2O (кр. 4) в продукты реакции. Выход CO_2 (кр. 2) со временем контакта непрерывно растет, и только в области времен контакта, когда количества CO и радикалов приближаются к максимальным значениям, наблюдается некоторое торможение образования CO_2 . Наряду с CO и CO_2 в продуктах реакции присутствует H_2 (кр. 3), концентрация которого

достигает стационарного значения уже при малых временах контакта.

Сильное влияние на процесс окисления оказывает изменение температуры (рис. 1). С повышением температуры изменяется соотношение CO_2 и CO в пользу двуокиси углерода, уменьшается содержание водорода в продуктах реакции, быстрее устанавливается его стационарная концентрация, а максимумы накопления CO и радикалов смещаются в область малых времен контакта. Однако, если максимальное количество CO с ростом температуры уменьшается, то концентрация гидроперекисных радикалов в точке максимума увеличивается, достигая при 630° $1,8 \cdot 10^{13}$ *част/см³*.

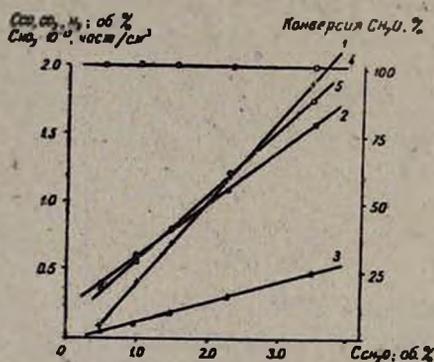


Рис. 2. Зависимость концентраций продуктов: 1 — CO , 2 — CO_2 , 3 — H_2 , 4 — конверсии CH_2O , 5 — концентрации радикалов HO_2 от содержания CH_2O при его окислении на окиси алюминия. Температура опытов 600° , время контакта 0,16 сек.

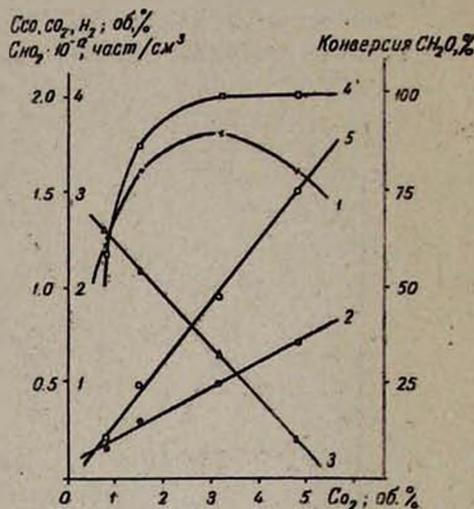


Рис. 3. Зависимость концентраций продуктов: 1 — CO , 2 — CO_2 , 3 — H_2 , 4 — конверсии CH_2O , 5 — концентрации радикалов HO_2 от содержания кислорода при окислении CH_2O на окиси алюминия. Температура опытов 600°C , время контакта 0,16 сек.

На рис. 2 и 3 приведены экспериментальные данные по влиянию концентраций формальдегида и кислорода в реакционной смеси на выход конечных и промежуточных продуктов в процессе окисления CH_2O при 600° и времени контакта 0,16 сек. Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации CH_2O в 6 раз содержание гидроперекисных радикалов в газовой фазе возрастает только в 5 раз, а CO_2 — в 4 раза. Более резко возрастают концентрации CO (в 19 раз) и H_2 (в 10 раз). Во всем интервале изменения концентрации наблюдается полная конверсия CH_2O в продукты реакции. Из полученных данных следует, что с повышением концентрации CH_2O в исходной смеси увеличивается скорость окислительного дегидрирования альдегида с образованием CO

и H_2 . Одновременно возрастает роль гомогенных стадий, на что указывает рост концентраций свободных радикалов в газовой фазе.

Влияние концентрации кислорода на выход продуктов и радикалов несколько иное (рис. 3). С увеличением количества O_2 от 0,8 до 4,8 об. % возрастают только концентрации радикалов HO_2 (в 7,5 раз) и CO_2 (в 4,7 раза), концентрация же H_2 уменьшается в 6,5 раза. Количество CO в продуктах достигает максимального значения при содержании кислорода в реакционной смеси 3,2 об. %. Эксперименты показывают, что при малых концентрациях кислорода протекает дегидрирование CH_2O с образованием CO и H_2 . В этом случае только 60% исходного альдегида превращается в продукты реакции. По мере увеличения содержания кислорода конверсия CH_2O возрастает, CO и H_2 начинают окисляться до CO_2 и воды, облегчается переход радикалов с поверхности в объем.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные показывают, что окисление формальдегида на силикагеле протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. В процессе окисления альдегида с поверхности катализатора в объем переходят гидроперекисные радикалы, являющиеся ведущими центрами гомогенной реакции. По мере развития реакции окисления переход радикалов HO_2 с поверхности силикагеля в объем становится более интенсивным.

Расчитанные из температурной зависимости времена достижения одной и той же степени превращения энергии активации окисления формальдегида на силикагеле и образования радикалов HO_2 оказались равными 15 и 13 ккал/моль, соответственно. Сравнительно небольшая величина энергии активации образования гидроперекисных радикалов является подтверждением предположения о гетерогенной природе их зарождения.

ՄՐՋՆԱԼԻԿԵԶԻԿԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ՀՈՄՈԳԵՆ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

1. ՄՐՋՆԱԼԻԿԵԶԻԿԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Ք. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ,

Լ. ՅԱ. ՄԱՐԳՐՈՒԽ Ե Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Հետազոտված է մրջնադեհի գոյությունը սիլիկագելի ներկայությամբ 570—630° շերմաստիճանային տիրույթում: Ռադիկալների սառեցման մեթոդի օգնությամբ ցույց է տրված օգտագործված կատալիզատորի ներկայությամբ ալդեհիդի օքսիդացման հետերոգեն-հոմոգեն բնույթը:

HETEROGENEOUS-HOMOGENEOUS OXIDATION
OF FORMALDEHYDE

I. OXIDATION OF FORMALDEHYDE IN THE PRESENCE OF SILICA

L. A. NERSESSIAN, A. A. MURADIAN, T. A. GHARIBIAN, L. Ya. MARGOLIS
and A. B. NALBANDIAN

The oxidation reaction of formaldehyde on silica (specific surface of $300 \text{ m}^2/\text{g}$) in the temperature range of $570\text{--}630^\circ\text{C}$ was investigated. The heterogeneous-homogeneous character of the oxidation of the aldehyde in the presence of the catalyst under investigation has been confirmed by the method of radical freezing combined with ESR measurements.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Нерсисян, А. Н. Коган, Л. Я. Марголис, Арм. хим. ж., 27, 725 (1974).
2. Л. А. Нерсисян, И. А. Варданян, Е. М. Кегеян, Л. Я. Марголис, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 220, 605 (1975).
3. А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, 33, 2214 (1959).
4. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат. 11, 1115 (1970).
5. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 191, 130 (1970).
6. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975, 183.
7. В. Н. Бибин, Б. И. Попов, Кин. и кат. 9, 620 (1968).
8. Л. А. Нерсисян, А. Н. Коган, Р. М. Флид, Л. Я. Марголис, Арм. хим. ж., 28, 3 (1975).
9. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 304 (1971).