

ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

II. ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1977

Исследована реакция окисления формальдегида на окиси алюминия (уд. поверхность $180 \text{ м}^2/\text{г}$) в интервале $570\text{--}630^\circ\text{C}$. Методом вымораживания радикалов показан гетерогенно-гомогенный характер окисления альдегида в присутствии использованного катализатора. Установлено, что переход гидроперекисных радикалов с поверхности силикагеля происходит значительно интенсивнее, чем с поверхности окиси алюминия.

Рис. 3, библиографические ссылки 2.

В предыдущем сообщении [1] показано, что в интервале $570\text{--}630^\circ$ окисление формальдегида на силикагеле протекает по гетерогенно-гомогенному механизму, доказательством чего является обнаружение гидроперекисных радикалов в газовой фазе.

Ранее [2] методом отдельного калориметрирования в потоке было показано, что в процессе каталитического окисления формальдегида доля гетерогенной реакции на окиси алюминия в несколько раз больше, чем на силикагеле. Поэтому интересно было изучить реакцию окисления формальдегида на окиси алюминия кинетическим методом вымораживания радикалов и сравнить с опытными данными окисления альдегида на силикагеле [1].

Методика эксперимента и анализ продуктов описаны в [1]. В качестве катализатора использовалась γ -окись алюминия с удельной поверхностью $180 \text{ м}^2/\text{г}$. В опытах применялась фракция $0,5\text{--}1 \text{ мм}$, а объем катализатора составлял $0,8 \text{ см}^3$.

Результаты и их обсуждение

Окисление формальдегида на окиси алюминия изучалось при атмосферном давлении в интервале $570\text{--}630^\circ$. Концентрация формальдегида в реакционной смеси с воздухом составляла $2,3 \text{ об.}\%$. Как и на силикагеле, в присутствии окиси алюминия в продуктах реакции окисления формальдегида обнаруживаются CO , CO_2 , H_2 и H_2O , а гидроперекисные радикалы в газовой фазе удается фиксировать лишь при температурах выше 560° .

На рис. 1 представлены кинетические кривые конверсии формальдегида (кр. 4), накопления CO , CO_2 , H_2 и свободных радикалов (кр. 5) при 570, 600, 630°. Аналогично опытным данным, полученным на силикагеле, на окиси алюминия максимумы накопления окиси углерода и

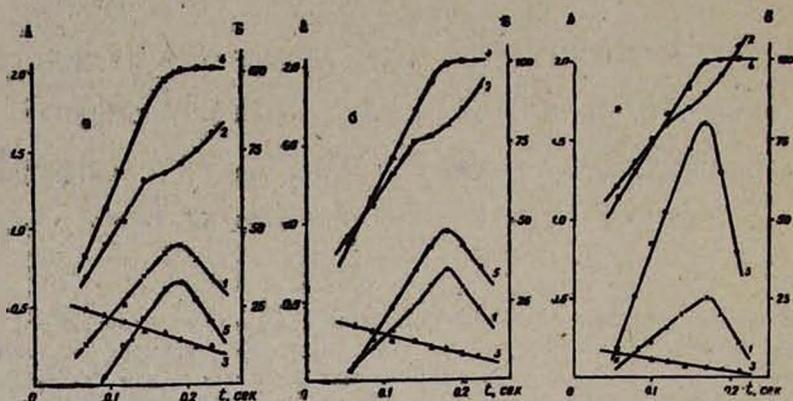
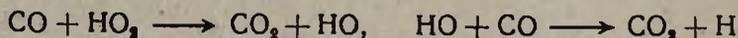
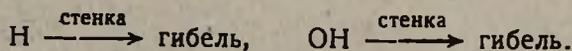


Рис. 1. Кинетика окисления CH_2O на силикагеле при 570 (а), 600 (б) и 630°С (в): 1 — CO , 2 — CO_2 , 3 — H_2 , 4 — конверсия CH_2O , 5 — концентрация радикалов HO_2 . Состав реакционной смеси (об. %): CH_2O — 2,3; воздух — 97,7. А — C_{CO} , CO_2 , H_2 , об. %, Б — конверсия CH_2O , %.

радикалов достигаются при одном и том же времени контакта, а уменьшение скорости образования двуокиси углерода наблюдается в области времен контакта, когда концентрации CO и радикалов приближаются к максимальным значениям. Как и в присутствии силикагеля, с повышением температуры максимумы накопления CO и радикалов смещаются в область малых времен контакта. Однако, несмотря на общие закономерности, при окислении формальдегида на силикагеле и окиси алюминия наблюдаются некоторые отличия. Так, при одинаковой температуре максимумы накопления CO и гидроперекисных радикалов на окиси алюминия достигаются при большем времени контакта. Уменьшение концентрации радикалов после достижения максимумов на силикагеле и окиси алюминия может быть связано как с их рекомбинацией, так и реакциями



и



В присутствии окиси алюминия максимальная концентрация гидроперекисных радикалов в 11—14 раз меньше, чем на силикагеле, меньше также соотношение CO к CO_2 и с повышением температуры оно уменьшается, что говорит о превращении CO в CO_2 .

Кроме окислов углерода, в продуктах обнаружен водород. В отличие от опытных данных, полученных на силикагеле, концентрация водорода с увеличением времени контакта непрерывно уменьшается. Повышение температуры также приводит к уменьшению концентрации водорода в продуктах реакции. Наблюдаемые закономерности накопления водорода можно объяснить большой скоростью окисления H_2 на поверхности окиси алюминия. Действительно, хроматографический анализ воды в продуктах реакции окисления CH_2O на Al_2O_3 и SiO_2 показал, что с увеличением времени контакта количество воды на окиси алюминия непрерывно растет, а на силикагеле после некоторого роста остается неизменным.

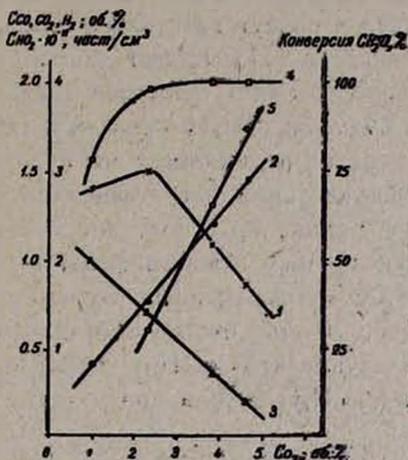
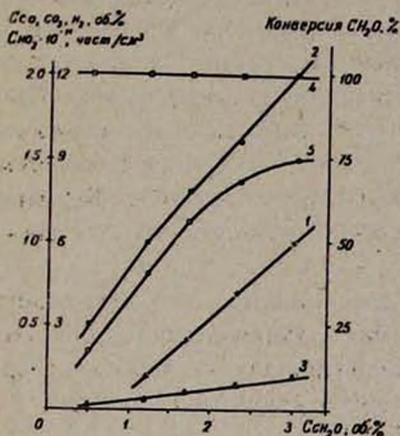


Рис. 2. Зависимость концентраций продуктов: 1 — CO, 2 — CO₂, 3 — H₂, 4 — конверсия CH₂O, 5 — концентрация радикалов HO₂ от содержания CH₂O при его окислении на силикагеле. Температура опытов 600°C, время контакта 0,18 сек.

Рис. 3. Зависимость концентраций продуктов: 1 — CO, 2 — CO₂, 3 — H₂, 4 — конверсия CH₂O, 5 — концентрация радикалов HO₂ от содержания кислорода при окислении CH₂O на силикагеле. Температура опытов 600°C, время контакта 0,18 сек.

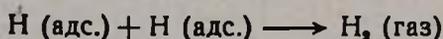
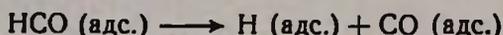
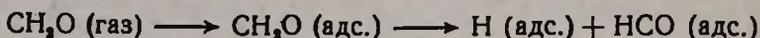
На рис. 2 и 3 приведены зависимости концентраций конечных и промежуточных продуктов от содержания формальдегида и кислорода в исходной газовой смеси в процессе окисления CH_2O на окиси алюминия при 600° и времени контакта 0,18 сек. При концентрации альдегида 0,5 об. % основным продуктом окисления является двуокись углерода; образуется также незначительное количество H_2 (рис. 2). Начиная с концентрации CH_2O 1,2 об. % в продуктах наряду с CO_2 и H_2 обнаруживается CO. Дальнейшее увеличение содержания горючего до 3 об. % приводит к росту концентрации CO (в 5 раз), CO_2 (в 2 раза), H_2 (в 4 раза) и гидроперекисных радикалов; (в 2 раза). Полученные опытные данные показывают, что на окиси алюминия с увеличением содержания CH_2O в реакционной смеси скорость окислительного дегидрирования возрастает незначительно. (небольшой рост кон-

центрации CO и H_2). В отличие от силикагеля, на поверхности окиси алюминия формальдегид легко превращается в CO_2 и H_2O .

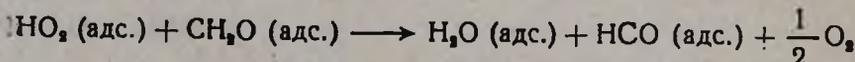
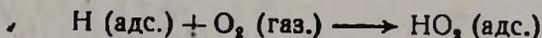
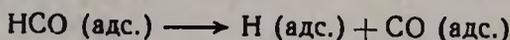
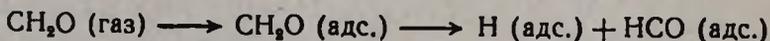
Изучение влияния концентрации кислорода на окисление CH_2O показало, что при содержании O_2 в исходной смеси до 1 об. % количество перекисных радикалов в газовой фазе ниже чувствительности радиоспектрометра, при 4,6 об. % концентрация радикалов возрастает приблизительно в 3 раза. Одновременно в продуктах реакции уменьшаются концентрации CO и H_2 в результате их окисления в CO_2 и H_2O .

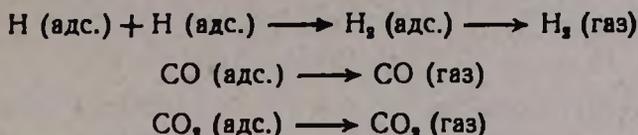
Энергии активации образования радикалов и окисления CH_2O на окиси алюминия, вычисленные из температурной зависимости времени достижения одной и той же степени превращения, равны 8 и 23 ккал/моль, соответственно. Энергия активации окисления формальдегида в присутствии окиси алюминия на 7 ккал/моль меньше, чем на силикагеле [1]. Однако для образования радикалов в присутствии окиси алюминия требуется энергия активации на 10 ккал/моль больше. Формальдегид хорошо окисляется на поверхности окиси алюминия, но переход радикалов с его поверхности в объем связан с большими энергетическими затратами, чем с поверхности силикагеля. Вероятно, связь радикалов с поверхностью силикагеля намного меньше, чем с поверхностью окиси алюминия.

Сумма полученных экспериментальных данных дает возможность предположить некоторые стадии окисления формальдегида в присутствии катализаторов. При небольших концентрациях кислорода превращение CH_2O можно представить следующей стадийной схемой:



В этом случае переход радикалов с поверхности катализаторов в объем незначительный. С увеличением парциального давления кислорода механизм окисления CH_2O изменяется и может быть представлен следующей схемой:

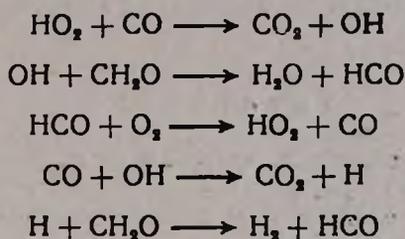




Частичный переход радикалов с поверхности в объем может происходить в результате отрыва радикалов HO_2 от поверхности



В дальнейшем идут реакции гомогенного преобразования



Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что окисление CH_2O на силикагеле и окиси алюминия протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Впервые в процессе каталитического окисления альдегида в газовой фазе обнаружены свободные радикалы, которые, переходя с поверхности в объем, становятся ведущими активными центрами гомогенной реакции.

ՄՐՋՆԱԼԴԵԶԻԿԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ՀՈՄՈԳԵՆ ՕՔՍԻԿԱՑՈՒՄԸ

II. ՄՐՋՆԱԼԴԵԶԻԿԻ ՕՔՍԻԿԱՑՈՒՄԸ ԱՅՑՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԿԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ.

Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Բ. Ա. ՂԱՐԻՔՅԱՆ, Լ. ՅԱ. ՄԱՐԳՈՒԽՅԱՆ
Ա. Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԿՅԱՆ

Թաղիկալենբրի ստոնցման մեթոդով հետազոտված է յոլջնալդեհիդի օքսիդացումը ալյումինի օքսիդի ներկայությամբ $570-630^\circ$ ջերմաստիճանային տիրույթում: Ցույց է տրված, որ ալդեհիդի օքսիդացումն ընթանում է հետերոգեն-հոմոգեն մեխանիզմով:

HETEROGENEOUS-HOMOGENEOUS OXIDATION OF FORMALDEHYDE

II. OXIDATION OF FORMALDEHYDE ON ALUMINUM OXIDE

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

The oxidation of formaldehyde on aluminum oxide (specific surface of $180 \text{ m}^2/\text{g}$) in the temperature range of $570\text{--}630^\circ\text{C}$ was investigated. The heterogeneous-homogeneous character of the oxidation of formaldehyde has been confirmed by the method of radical freezing.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Нерсесян, А. А. Мурсдян, Т. А. Гарибян, Л. Я. Марголис, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 33 (1978).
2. Л. А. Нерсесян, И. А. Варданян, Е. М. Кегеян, Л. Я. Марголис, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 220 (3), 605 (1975).