

УДК 541.124+541.127+541.138.86

ГЕТЕРОГЕННЫЙ РАДИКАЛЬНЫЙ РАСПАД ПЕРЕКИСИ  
ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА

В. Т. МИНАСЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XI 1977

Изучено гетерогенное радикальное разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  на различных поверхностях (кварц и Pt) в присутствии CO. Показано, что в температурном интервале 200—500°C CO реагирует на поверхности с активными частицами, образованными при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$ , давая  $\text{CO}_2$ .

Эффективная энергия активации для кварцевого реактора составляет 18—22, для платины 6 ккал/моль.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

В работе [1] с помощью кинетического метода вымораживания радикалов [2] было показано, что пары перекиси водорода на различных твердых поверхностях разлагаются на свободные радикалы, часть которых переходит в газовую фазу и проявляется в виде радикалов  $\text{HO}_2$ . С целью установления механизма гетерогенного радикального распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  важно выяснить, в результате каких элементарных реакций на поверхности или в газовой фазе образуются обнаруживаемые радикалы  $\text{HO}_2$ . Можно думать, что подобно гетерогенному распаду надкислот [3, 4], на твердой поверхности образуются два радикала  $\text{OH}$  адс. С целью их обнаружения мы, следуя [5], провели распад перекиси водорода с добавками окиси углерода и изучили выход двуокиси углерода в зависимости от температуры в кварцевом реакторе без насадки, при ее наличии, а также на платиновой сетке. Опыты проводились на вакуумно-струевой установке. Окись углерода собиралась в стеклянных емкостях, откуда пропускалась через концентрированный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  (~95%), после чего вместе с парами  $\text{H}_2\text{O}_2$  поступала в реактор. Давление CO в реакторе варьировалось от 50 до 200 мм рт.ст., давление паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляло 1 тор. Реактором служила кварцевая трубка ( $l=50$  мм,  $d=15$  мм). Предварительно реактор промывался разбавленным водным раствором плавиковой кислоты. На выходе из реактора образующиеся продукты реакции конденсировались в ловушке, погруженной в жидкий азот. Результаты опытов показали, что в присутствии CO в реакции гетерогенного разложения перекиси как на кварце, так и на платиновой сетке, помещенной в основание реактора перпендикулярно потоку ( $d=0,2$  мм,  $S=2,15$  см<sup>2</sup>), об-

разуется в заметных количествах  $\text{CO}_2$ . Предварительными опытами показано, что в отсутствие  $\text{H}_2\text{O}_2$  при взаимодействии окиси углерода с кислородом двуокись углерода не образуется. Анализ  $\text{CO}_2$  проводился хроматографически. Для получения воспроизводимых данных реактор подвергался обработке реакцией в течение нескольких дней. На рис. 1 представлены зависимости скоростей образования  $\text{CO}_2$  от

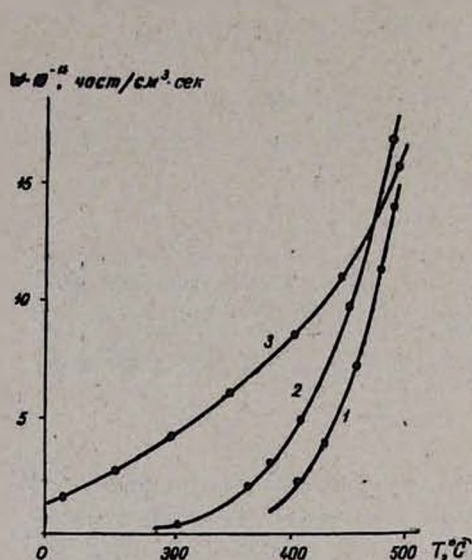


Рис. 1. Зависимость скорости образования  $\text{CO}_2$  от температуры на различных поверхностях: 1 — кварц,  $t_{\text{ж}} = 1,5$  сек; 2 — кварц с насадкой,  $t_{\text{ж}} = 0,45$  сек; 3 — платина,  $t_{\text{ж}} = 0,002$  сек.

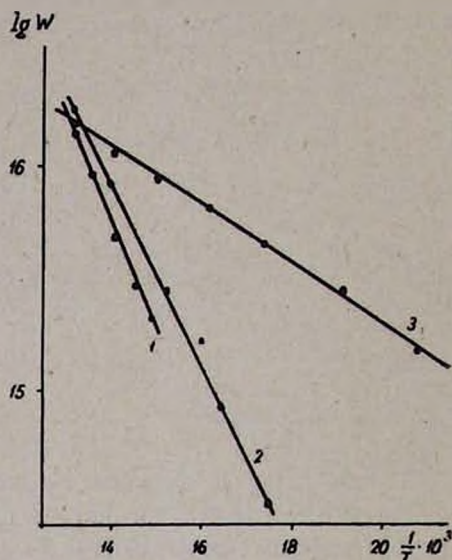
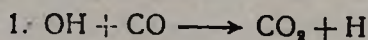
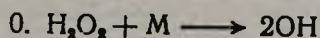
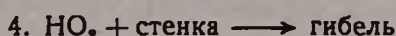
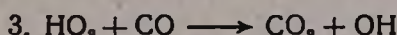


Рис. 2. Зависимость  $\lg W$  от  $1/T$  (по данным рис. 1): 1 — кварц, 2 — кварц с насадкой, 3 — платина.

температуры в пустом реакторе, в реакторе, заполненном насадкой в виде мелких кусочков кварца и на платиновой сетке. Видно, что, если в пустом реакторе образование  $\text{CO}_2$  с измеримой скоростью начинается лишь с  $400^\circ$ , то в реакторе с насадкой — с  $350^\circ$ , а в реакторе с платиновой сеткой — с  $200^\circ$ , т. е. на  $200^\circ$  ниже, чем в пустом, хотя времена контакта составляют 1,5, 0,45 и 0,002 сек., соответственно. Опыты показали, что скорость образования  $\text{CO}_2$  в изученном интервале 50—200 мм рт.ст. не зависит от давления  $\text{CO}$ . На рис. 2 представлена зависимость  $\lg W$  от  $1/T$ , вычисленная по данным рис. 1. Определенные по полученным прямым эффективные энергии активации образования  $\text{CO}_2$  в реакторе с платиновой сеткой (кр. 3) составляют  $\sim 6$ , в кварцевом реакторе  $\sim 18$ — $22$  ккал/моль (кр. 1, 2). Рассмотрим возможность образования  $\text{CO}_2$  в газовой фазе по следующей цепной схеме:





В стационарном режиме для скорости образования  $\text{CO}_2$  получим выражение

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = 2k_0 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{M}] + \frac{4k_0 k_3}{k_4} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{M}] [\text{CO}]$$

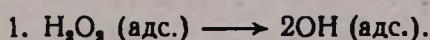
где



из которого следует, что скорость образования  $\text{CO}_2$  должна зависеть от концентрации  $\text{CO}$ , что не наблюдается на опыте. Учитывая известные значения  $k_0$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  [2], для эффективной энергии активации образования  $\text{CO}_2$  получаются значения от 47 до 60 ккал/моль для коротких и длинных цепей, соответственно, что намного больше значения  $E_{\text{эфф}}$ , полученного для реакции распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  на платине, даже в том случае, когда инициирование цепей происходит на ее поверхности. Из этих данных следует, что в наших условиях гомогенное образование  $\text{CO}_2$  невозможно. Разные зависимости скоростей образования  $\text{CO}_2$  от температуры на различных поверхностях, рост скорости с увеличением поверхности и независимость скорости образования  $\text{CO}_2$  от концентрации  $\text{CO}$  говорят о том, что образование углекислоты идет на поверхности по следующим возможным реакциям:



На основании полученных результатов можно предложить следующую схему образования радикалов  $\text{HO}_2$  в процессе гетерогенного распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



#### ՀՐԱՇՆԻ ԳԵՐՈՔՍԻՂԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԱՄԽԱՇՆԻ ՄՈՆՈՔՍԻՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Թ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ջրածնի գերօքսիդի հետերոգեն քայքայումը ածխածնի մոնօքսիդի ներկայությամբ կվարցի և պլատինի մակերեսների վրա: Ցույց է տրվել, որ 200-ից մինչև 500°C շերտաստիճանային տիրույթում  $\text{CO}$ -ն մա-

կերեսի վրա ռեակցիայով  $H_2O_2$ -ի քայքայումից առաջացած ակտիվ կենտրոնների հետ վեր է ածվում  $CO_2$ -ի:  $CO_2$ -ի առաջացման արդյունադար ակտիվացման էներգիան կվարցի դեպքում 18—22 կկալ/մոլ է, իսկ պլատինի դեպքում՝ 6 կկալ/մոլ:

Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս եզրակացնել, որ  $H_2O_2$ -ի հետերոգեն ռադիկալային քայքայման ընթացքում առաջացած ակտիվ կենտրոններից միայն  $HO_2$ -ն է զգալի քանակությամբ դուրս գալիս ծավալ:

## THE HETEROGENEOUS RADICAL DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF CARBON MONOXIDE

V. T. MINASSIAN, G. L. GRIGORIAN and A. B. NALBANDIAN

The heterogeneous radical decomposition of hydrogen peroxide on various surfaces (quartz and Pt) in the presence of carbon dioxide was studied. It was shown that carbon monoxide reacts on the surface with active centers formed from the decomposition of hydrogen peroxide and is transformed into carbon dioxide at temperatures in the range of 200—500°C.

The activation energies of carbon dioxide formation have been estimated as 18—22 and 6 kcal/mole in the cases of quartz and platinum, respectively.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 381 (1977).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Мантashian, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
3. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН ССР, 212, 406 (1973).
4. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).
5. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 234, 386 (1977).