

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13

КИНЕТИКА ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ
МЕТАНОЛА НА СЕРЕБРЕ

Р. Р. ГРИГОРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1979

Изучена кинетика глубокого окисления метанола на серебре при атмосферном давлении в проточных условиях в области 500—630°. Получены кинетические закономерности расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов, в том числе свободных радикалов.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

В работе [1] при изучении реакции окисления метанола воздухом на серебре, нанесенном на пемзу, а также на чистом металлическом серебре, помещенном в реактор в виде пластинки с отверстиями, впервые непосредственно над зоной катализатора были обнаружены и записаны спектры ЭПР суммы CH_3O , CH_3O_2 и HO_2 радикалов.

Хроматографический анализ продуктов в этой работе носил качественный характер.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов, а также свободных радикалов, вымороженных из зоны реакции, в условиях глубокого окисления метилового спирта на металлическом серебре.

Экспериментальная часть

Исследования проводились при атмосферном давлении в проточных условиях в области 500—630° в вертикально установленном кварцевом реакторе ($d=10$ мм, $l=97$ мм) с серебряной пластинкой толщиной 0,64 мм, $d=8$ мм с двадцатью отверстиями ($d=0,5$ мм), помещенной перпендикулярно потоку. Температура пластинки измерялась термопарой, спай которой соприкасался с ней. До поступления в реактор газовая смесь постоянного состава—6,5% CH_3OH +воздух—проходила через систему преднагрева $\sim 100^\circ$.

Продукты реакции во всех экспериментах направлялись по двум путям. Основной поток их поступал на хроматографический анализ. Для обнаружения радикалов и изучения кинетики их накопления небольшая часть потока отбиралась при давлении 0,3 тор через капилляр, расположенный прямо над катализатором, и направлялась на охлаждаемый жидким азотом палец сосуда Дьюара, помещенный в резонатор ЭПР спектрометра [2]. Концентрация CH_3OH в исходной смеси регулировалась изменением температуры в испарителе с CH_3OH . Содержание метанола на входе и выходе из реактора, а также концентрации продуктов реакции определялись методом газо-адсорбционной хроматографии. Для анализа CH_3OH , CH_2O , CO_2 и H_2O применялась 3-метровая колонка диаметром 3 мм, наполненная поропакком N, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, ток на нити катарометра 150 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

Опыты показали, что основными продуктами окисления CH_3OH являются CO_2 и H_2O . В продуктах обнаружены также небольшие количества CH_2O , CO , H_2 и следы муравьиной кислоты. Использование кинетического метода накопления свободных радикалов [2] позволило обнаружить и записать спектры ЭПР радикалов и изучить кинетику их

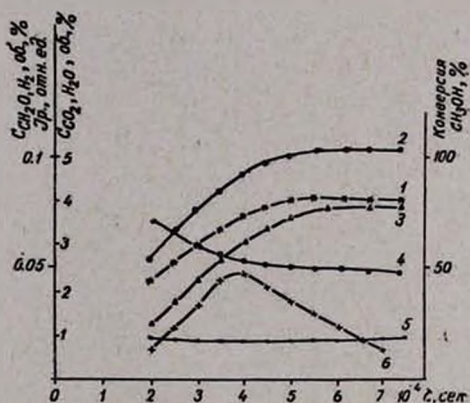


Рис. 1. Кинетика окисления метанола на серебре при 500°: 1 — конверсия CH_3OH , 2—6 — накопление CO_2 , H_2O , CH_2O , H_2 и свободных радикалов, соответственно.

накопления. Предварительными опытами было установлено, что в условиях наших опытов в отсутствие катализатора термическая реакция не протекает и радикалы не фиксируются.

Кинетические закономерности расходования метилового спирта на серебряном катализаторе и накопления продуктов реакции и свободных радикалов, полученные при 500, 560 и 630°С, соответственно, приведены на рис. 1, 2, 3. Как видно из рис. 1, концентрации продуктов глубокого

окисления— CO_2 (кр. 2) и H_2O (кр. 3), растут с увеличением времени контакта до $\sim 5,5 \cdot 10^{-4}$ сек. При $\tau_x \simeq 5,5 \cdot 10^{-4}$ сек. вместе с прекращением расходования метанола (кр. 1), составляющего около 80%, прекращается и рост концентрации конечных продуктов. Были обнаружены небольшие количества CH_2O и H_2 . Концентрация CH_2O (кр. 4) уменьшается с ростом времени контакта, достигая постоянного зна-

чения при $\tau_k \approx 4 \cdot 10^{-4}$ сек., а концентрация H_2 (кр. 5) в изученном интервале остается неизменной. Во всех опытах были обнаружены свободные радикалы (кр. 6), концентрация которых проходит через максимум. Важно отметить, что концентрация радикалов достигает максимального значения (при $\tau_k \approx 4 \cdot 10^{-4}$ сек), а затем быстро падает до того, как прекращается расходование метанола.

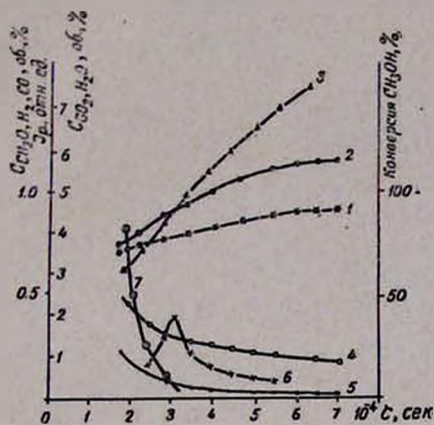


Рис. 2. Кинетика окисления метанола на серебре при 560°: 1 — конверсия CH_3OH ; 2—6 — накопление CO_2 , H_2O , CH_2O , H_2 и свободных радикалов, соответственно; 7 — накопление CO .

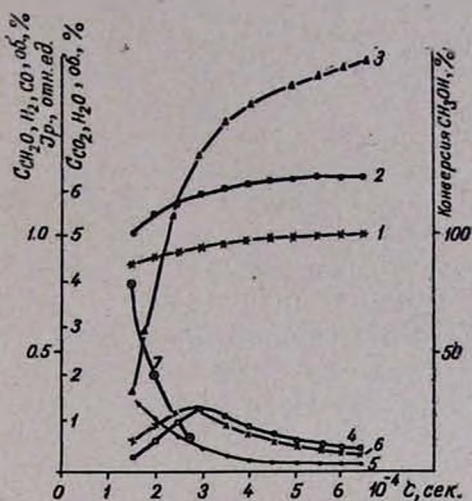


Рис. 3. Кинетика окисления метанола на серебре при 630°: 1 — конверсия CH_3OH ; 2—6 — накопление CO_2 , H_2O , CH_2O , H_2 и свободных радикалов, соответственно; 7 — накопление CO .

С повышением температуры до 560°, как видно из рис. 2, наряду с ростом конверсии метанола (кр. 1) наблюдается и рост основных продуктов реакции— CO_2 (кр. 2) и H_2O (кр. 3). Максимальная конверсия метанола при этих условиях достигает 90% при $\tau_k = 6 \cdot 10^{-4}$ сек. Концентрации CH_2O (кр. 4) и H_2 (кр. 5) с ростом времени контакта падают. Их абсолютные количества намного больше, чем при 500°. С ростом температуры наблюдается увеличение концентрации свободных радикалов (кр. 6). Кривая 6 при $\tau_k = 3 \cdot 10^{-4}$ сек. проходит через максимум. В продуктах реакции при малых временах контакта обнаруживается окись углерода (кр. 7), концентрация которой резко падает с увеличением времени контакта. Уменьшение концентрации CO и H_2 , по-видимому, связано с дальнейшим их окислением до CO_2 и H_2O , соответственно. При повышении температуры до 630°, как видно из рис. 3, конверсия метанола (кр. 1) достигает 97% при $\tau_k = 6 \cdot 10^{-4}$ сек. Концентрация CH_2O (кр. 4) с ростом времени контакта проходит через максимум при $\tau_k = 3,3 \cdot 10^{-4}$ сек. и затем постепенно падает. Концентрация свободных радикалов (кр. 6) достигает максимального значения несколько раньше ($\tau_k = 2,7 \cdot 10^{-4}$ сек), чем концентрация формальдегида. Законо-

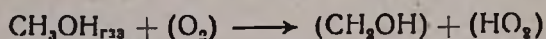
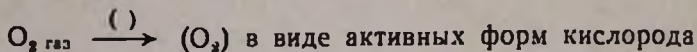
мерности накопления CO_2 (кр. 2), H_2O (кр. 3), CO (кр. 7) и H_2 (кр. 5) такие же как и при 560° .

При всех изученных температурах баланс по углероду соблюдается вполне удовлетворительно.

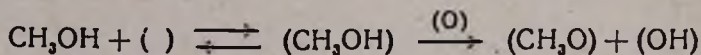
ЭПР спектр радикалов, полученных при 500 и 560° , идентифицированы нами как спектр суммы радикалов HO_2 и RO_2 . При 630° изменение времени контакта приводит к изменению вида спектра ЭПР вымороженных радикалов. При малых временах контакта он представляет собой спектр суммы радикалов RO , RO_2 и HO_2 , при больших — суммы $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ радикалов, подобно полученным в [1] при окислении CH_3OH воздухом на серебряном катализаторе. Максимальная концентрация радикалов в реакционной зоне достигает 10^{12} част/см³.

Максимальная степень превращения метанола в CH_2O в условиях глубокого окисления очень низка и составляет 1, 6,9 и 2% при 500 , 560 и 630° , соответственно.

Сумма литературных [3] и полученных в настоящей работе экспериментальных данных позволяет предположить некоторые стадии реакции глубокого окисления CH_3OH на серебряном катализаторе, приводящие к образованию зафиксированных нами радикалов:

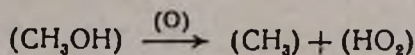


Взаимодействие спирта с поверхностным кислородом может включать также разрыв связи $\text{O}-\text{H}$ с образованием поверхностного алкоголята [3] по реакции



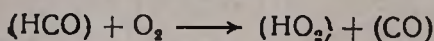
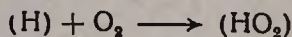
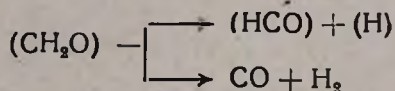
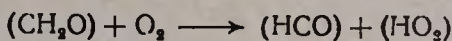
т. е. имеет место образование типа $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Ag}$.

Одновременно может происходить инициированное кислородом окисление адсорбированного CH_3OH по реакции



с последующей реакцией радикалов CH_3 с O_2 с образованием радикала $\cdot\text{CH}_3\text{O}_2$. Полученные радикалы частично переходят в объем.

Одновременно радикалы могут быть получены в результате быстрого окисления и распада образующегося в ходе окисления CH_3OH формальдегида по реакциям



Ուսումնասիրված է մեթանոլի խորը օքսիդացման կինետիկան մետաղական արծաթի վրա մթնոլորտային ճնշման տակ, ճսքային պայմաններում, 500—630 ջերմաստիճանային միջակայքում: Ստացված են ելանյութի ծախսի և միջանկյալ ու վերջանյութերի, ինչպես նաև աղատ բաղիկայինների կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները:

KINETICS OF THE DEEP OXIDATION OF METHANOL ON METALLIC SILVER

R. R. GRIGORIAN, T. A. GHARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetics of the deep oxidation of methanol on metallic silver under a pressure of one atmosphere and in a temperature range of 500—630°C has been studied. Kinetic regularities of the consumption of initial products and of the accumulation of intermediate and final products and radicals have been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, Л. Я. Марголис А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 234, 90 (1977).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Мантян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1975.
3. Г. И. Голодец, Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода, Киев, Изд. «Наукова думка», 1977.