

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЯГКОГО ОКИСЛЕНИЯ
МЕТАНОЛА НА СЕРЕБРЕ

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VII 1980

Изучена кинетика мягкого окисления метанола на серебре в области температур 380—630° при атмосферном давлении и постоянном составе исходной смеси $6,5 \text{ CH}_3\text{OH} + 50_2 + 88,5 \text{ N}_2$ (об. %). Приводятся кинетические закономерности расходования исходных веществ и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции, а также свободных радикалов. Обнаружен неидентифицированный промежуточный продукт—X, каталитическое превращение которого во всем изученном интервале температур и гомогенное при высоких температурах приводят к образованию CH_2O , HCOOH и CH_3CHO .

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 1.

В работе [1] была изучена кинетика глубокого окисления метанола кислородом воздуха на серебряном катализаторе, при атмосферном давлении, в проточных условиях, в области 500—630°. Было показано, что основными продуктами реакции в этих условиях являются вода и CO_2 . Обнаружены свободные радикалы и показаны возможные пути их образования.

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

Экспериментальная часть

Исследования проводились в аналогичных [1] условиях. В вертикально установленный реактор ($d=10 \text{ мм}$, $l=97 \text{ мм}$) перпендикулярно газовому потоку помещалась серебряная пластинка толщиной $0,68 \text{ см}$, с двадцатью отверстиями ($d=0,5 \text{ мм}$). Эксперименты и анализ продуктов проводились по методике, описанной в [1]. Состав исходной газовой смеси $6,5 \text{ CH}_3\text{OH} + 50_2 + 88,5 \text{ N}_2$ (об. %) сохранялся во всех экспериментах постоянным.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было показано, что в отсутствие катализатора в изученном интервале температур и при данных временах контакта термическая реакция не протекает, радикалы не фиксируются.

Основным продуктом окисления метанола на серебре является формальдегид, максимальная концентрация которого при понижении температуры от 630 до 520° растет, достигая при 520° 4,7 об. % при конверсии метанола 85%. В продуктах обнаружены H_2 , CO , CO_2 , а также свободные радикалы перекисного типа. При составлении баланса по углероду было замечено, что при малых временах контакта имеет место недостаток по углероду, достигающий 20% исходного метанола. Так, при 630° он сохраняется до $\tau_k \leq 0,8 \cdot 10^{-4}$ с, при 560° — до $\tau_k \leq 1,5 \cdot 10^{-4}$ с, а при 520° — до $\tau_k \leq 1,7 \cdot 10^{-4}$ с. Дальнейшее понижение температуры до 500° позволило обнаружить промежуточный продукт X, превращение которого на катализаторе, а также в объеме при высоких температурах (что показано ниже) ответственно за образование CH_2O и, по-видимому, радикалов перекисного типа. Можно было предположить, что именно продукт X является тем соединением, с помощью которого можно объяснить разбаланс по углероду.

Кинетические закономерности расходования метилового спирта и накопления продуктов реакции для всех изученных температур приведены на рис. 1—4.

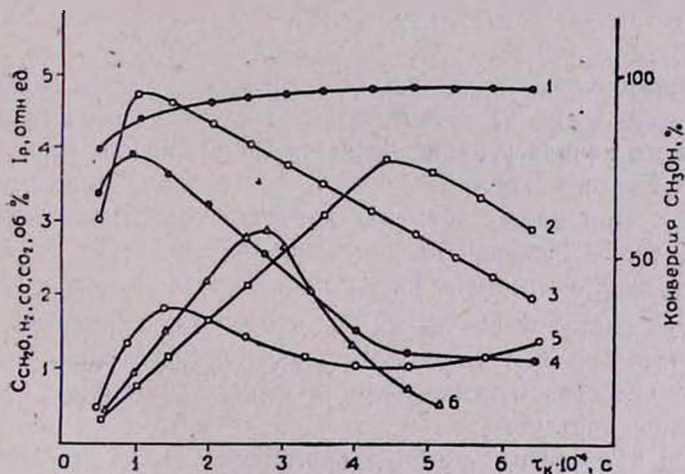


Рис. 1. Кинетика окисления метанола на серебре при 630°: 1 — конверсия CH_3OH , 2, 3, 4, 5, 6 — кинетика накопления CH_2O , H_2 , CO , CO_2 и свободных радикалов, соответственно.

Как видно из рис. 1, при 630° и временах контакта $2 \cdot 10^{-4}$ с конверсия метилового спирта (кр. 1) достигает 93% и далее с увеличением времени контакта не меняется. При временах контакта $< 1 \cdot 10^{-4}$ с с большими скоростями наблюдается образование водорода (кр. 3), CO

(кр. 4) и CO_2 (кр. 5). С увеличением времени контакта происходит уменьшение этих продуктов и рост концентрации формальдегида (кр. 2), достигающей при $\tau_k = 4,3 \cdot 10^{-4}$ с максимального значения, равного 3,9 об.%, что соответствует 60% исходного метанола, затем наблюдается уменьшение его концентрации и рост концентрации CO_2 (кр. 5).

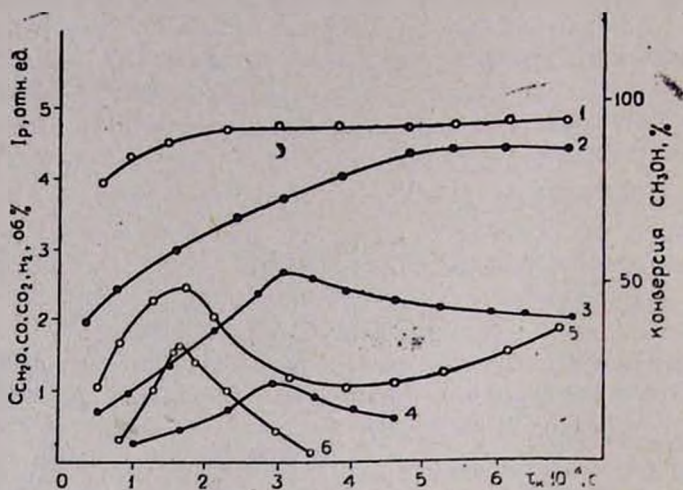


Рис. 2. Кинетика окисления метанола на серебре при 560° : 1 — конверсия CH_3OH ; 2, 3, 4, 5, 6 — кинетика накопления CH_2O , H_2 , CO , CO_2 и свободных радикалов, соответственно.

При понижении температуры до 560° конверсия метанола также достигает 93% (кр. 1 рис. 2). Основным продуктом в этом случае практически с самого начала реакции является CH_2O (кр. 2), концентрация которого достигает в максимуме 4,4 об.% или 68% исходного метанола. и CO_2 (кр. 5). При малых временах контакта образуются также H_2 (кр. 3) и CO (кр. 4), однако их концентрация при этой температуре ниже, чем при 630° . Как видно из рисунка, накопление H_2 и CO в интервале времен контакта $(1-3) \cdot 10^{-4}$ с происходит примерно с одинаковой скоростью (кр. 3 и 4, соответственно). Концентрации этих продуктов проходят через максимальные значения, смещенные в сторону больших времен контакта.

На рис. 3 приводится кинетика окисления CH_3OH и накопления продуктов реакции при 520° . Конверсия CH_3OH (кр. 1) в этом случае достигает 85%, концентрация CH_2O в максимуме равна 4,7 об.% ($\tau_k = 3,5 \cdot 10^{-4}$ с), что составляет 72% исходного метанола. В продуктах обнаружены CO_2 (кр. 5) и H_2 (кр. 3), концентрация последнего растет с постоянной скоростью. Окись углерода при этой температуре не обнаружена. При малых временах контакта ($\leq 1 \cdot 10^{-4}$ с), 560 и 520° обнаружены небольшие количества ацетальдегида. При изученных температурах зарегистрированы спектры ЭПР перекисных радикалов. кон-

центрация которых во всех случаях проходит через максимум (рис. 1—3, кр. 6). Интересно отметить, что максимальные концентрации радикалов достигаются при меньших временах контакта, чем максимальные концентрации формальдегида. Энергия активации накопления CH_2O , вычисленная из температурной зависимости максимальных скоростей его накопления, составляет $37,6 \pm 4,18$ кДж/моль (при 83% конверсии) — $66,9 \pm 6,1$ кДж/моль.

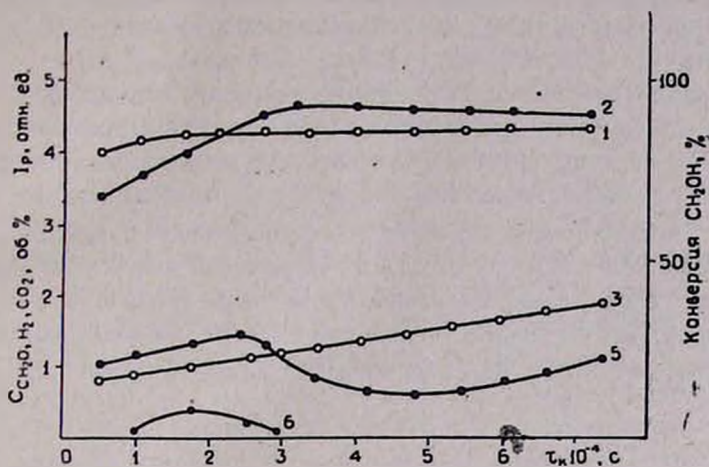


Рис. 3. Кинетика окисления метанола на серебре при 520°: 1 — конверсия CH_3OH ; 2, 3, 5, 6 — кинетика накопления CH_2O , H_2 , CO_2 и свободных радикалов, соответственно.

На рис. 4 представлены кривые зависимости степени конверсии метилового спирта (кр. 1) и накопления продуктов реакции от времен контакта при 500°. Как видно из рисунка, основными продуктами, образующимися при этой температуре, являются CO_2 (кр. 5) и H_2 (кр. 3).

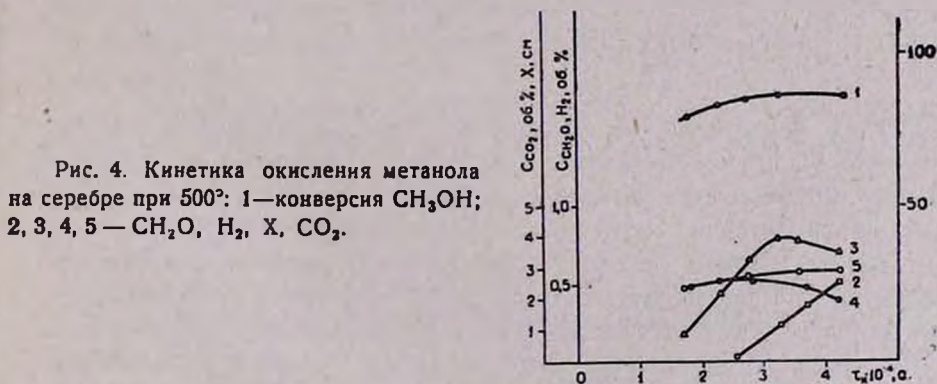


Рис. 4. Кинетика окисления метанола на серебре при 500°: 1 — конверсия CH_3OH ; 2, 3, 4, 5 — CH_2O , H_2 , X , CO_2 .

Радикалы и CO не были обнаружены. Хроматографический анализ продуктов реакции обнаружил пик неизвестного продукта— X . Анализ осуществлялся на двухметровой колонке, заполненной полиэтиленгликольадипинатом (режим ДИП, скорость потока $10 \text{ см}^3/\text{мин}$, газ-носи-

тель—гелий. 65°). На кр. 4 рис. 4 приведена зависимость продукта X от времени контакта, определенная по высоте пика. Как видим, при увеличении времени контакта количество его уменьшается ($\tau_k = 2,6 \cdot 10^{-4}$ с), одновременно растет концентрация CH_2O (кр. 2). В продуктах начинают появляться следы муравьиной кислоты ($\tau_k = 2,6 \cdot 10^{-4}$ с) и ацетальдегида ($\tau_k = 3,2 \cdot 10^{-4}$ с). Резкое понижение температуры до 380° привело к уменьшению конверсии CH_3OH до 50%. В продуктах обнаружены, в основном, продукт X и в небольших количествах ($\sim 0,05\%$) H_2 и CO_2 .

Снята кинетика окисления метанола при этой температуре. Полученные данные по зависимости накопления продуктов реакции от времени контакта сведены в таблицу, из которой видно, что при увеличении времени контакта количество продукта X проходит через максимум. При $\tau_k = 5 \cdot 10^{-4}$ с происходит частичный распад или окисление его с образованием CH_2O . С целью качественного выявления механизма дальнейшего превращения вещества X были проведены две серии экспериментов. Опыты проводились при 380° и времени контакта $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ с, соответствующим максимальной концентрации продукта X (табл.).

Таблица

Зависимость конверсии CH_3OH и накопления продуктов реакции от времени контакта при 380°C

Время контакта, с	Состав продуктов реакции				Расход CH_3OH , %	Конвер- сия, %
	CO_2	H_2	X (см)	CH_2O		
$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,038	0,037	0,5	—	1,3	20
$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,042	1	—	2,7	40
$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,09	0,08	1,7	—	3	49
$5 \cdot 10^{-4}$	0,091	0,03	1,3	0,4	3	49

I серия. После реактора, содержащего катализатор, был помещен пустой объем, время контакта в котором составляло 0,3 с. Продукты реакции, полученные в реакторе с катализатором, направлялись в этот объем, предварительно нагретый до 380° . Хроматографический анализ продуктов на входе и выходе второго реактора показал, что при этой температуре не наблюдается гомогенного превращения вещества X. Лишь начиная с 580° во втором реакторе образуется формальдегид. Концентрация непрореагировавшего метанола при этом не меняется.

II серия. Для выяснения проведения продукта X на катализаторе был проведен следующий опыт при 380° . После реактора брали шприцем 35 мл продуктов реакции и обратно впрыскивали в поток исходной смеси, поступающей на катализатор. В этих условиях в продуктах реакции был обнаружен формальдегид.

С целью идентификации продукта X проведены хроматографические и химические анализы на этиленгликоль, перекиси, этиловый спирт, ацетон, диметиловый и метилэтиловый эфиры, метилаль, метилформиат и органические кислоты, являющиеся наиболее вероятными веществами, могущими возникнуть в ходе окисления метанола на поверхности катализатора.

Однако ни одно из них не совпало по времени выхода с веществом X. Ближе по времени выходят метилаль и метилформиат (различие 6--8 с). Масс-спектральный анализ неизвестного соединения показал $m/e=76$. Продукты реакции, полученные при окислении CH_3OH при 380° , собирались в скруббере, заполненном небольшим количеством CH_3OH и охлаждаемом потоком воды при 16° .

Проводилось снятие спектра ПМР полученных продуктов на спектрометре ЯМР высокого разрешения («Hitachi—Perkin—Elmer», рабочая частота 60 Мгц при 34°). В спектре ПМР появляются два синглета в непосредственной близости к сигналу CH_3 (метанола). Различие составляет всего лишь 1,2 Гц. Значения химических сдвигов этих синглетов, измеренные относительно CH_3 (метанола) $\delta_{\text{CH}_3}=3,47$ м. д. на развертке 120 Гц— $\delta_1=3,49$, $\delta_2=3,48$ м. д. Эти значения указывают на наличие CH_3OCH -группировки. Однако в спектре образца не было выявлено сигнала при $\delta=4,64$ м. д., который обусловлен группой OCH_2O метилаля. К сожалению, близкое расположение сигналов не позволило при рабочей частоте 60 Мгц получить соотношение интегралов и дать окончательную структуру продукта X.

Таким образом, настоящая работа позволила предположить, что при неполном окислении метанола на металлическом серебре образуется промежуточное соединение (продукт X), каталитическое превращение которого во всем изученном интервале температур и гомогенное при высоких температурах приводят к образованию формальдегида, муравьиной кислоты и ацетальдегида.

Работа по идентификации продукта X с целью изучения его свойств продолжается.

В заключение авторы выражают благодарность Маркарян Ш. за проведение ЯМР исследования большого ряда вышеуказанных соединений.

ՄԵԹԱՆՈՒԻ ՈՉ ԽՈՐԸ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱՐԾԱԹԵՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Թ. Ա. ՂԱՐԻՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԺԱՆԻՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանոլի ոչ խորը օքսիդացման կինետիկան մետաղական արծաթի վրա մթնոլորտային ճնշման տակ, հոսքային պայմաններում, 380—630 ջերմաստիճանային միջակայքում, հաստատուն ելային խառնուրդի համար $6,5\text{CH}_3+50_2+88,5\text{N}_2$ ծավալային տոկոս: Ստացված են

եղանյութի ծախսի և միջանկյալ ու վերջնանյութերի, ինչպես նաև ազատ ուղիկալիների կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները:

Միջուկային մագնիսական ռեզոնանսի մեթոդով ուսումնասիրությունները ցույց են տվել CH_3OCH_3 խմբավորման ներկայությունը:

KINETIC REGULARITIES OF THE PARTIAL OXIDATION OF THE METHANOL ON SILVER CATALYSTS

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

The kinetics of partial oxidation process of methanol on metallic silver has been studied within a temperature range of 380–630°C, at an atmospheric pressure, and a constant initial gas mixture of $6.5\text{CH}_3\text{OH} + 5\text{O}_2 + 88.5\text{N}_2$ volume per cent. Kinetic data concerning the consumption of the initial product and the accumulation of the intermediate and final products, as well as of the free radicals have been obtained. NMR investigations showed the presence of CH_3OCH_3 groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Р. Григорян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 32, 11 (1979).