

# THE OSCILLATORY OXIDATION OF PROPANE IN FLOW REACTORS

## II. STABLE NON-EXTINGUISHING OSCILLATIONS

S. G. BERNATOSSIAN and A. A. MANTASHIAN

It has been shown that in the propane oxidation reaction in a flow reactor during the process of stable coolflame conditions the system can be in a regime of continuous temperature oscillations. The nature of the harmonic and relaxation oscillations have been studied.

It has been shown that changes in the contact time cause alterations in the oscillation amplitude and frequency, while the oscillation maximal temperature remains unchanged. The accumulated experimental data reveal a relationship between the oscillations and the coolflame and also the extinction of the latter,

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бернатосян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 36, 28 (1983).
2. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
3. P. G. Lignola, V. Caprio, A. Insola, G. Mondini, Berichte der Bunsen Ges. für Phys. Chemie, 84, 369 (1980).
4. P. Gray, J. P. Griffiths, S. M. Hasko, P. G. Lignola, Proc. R. Soc., A 374, 313 (1981).
5. P. Gray, 16th Symp. (Int.) Comb., Cambridge, Mass, 1976, Pittsburgh, Pa, 1976, p. 919.
6. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. «Наука», 1967, стр. 430.
7. И. Е. Сальников, ЖФХ, 23, 258 (1949).
8. P. Gray, J. F. Griffiths, R. J. Moule, Faraday Symp. Chem. Soc., 1974, № 9, 103.
9. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
10. Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 19, 520 (1958).
11. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 29, 131 (1976).
12. J. F. Griffiths, A. Firth, P. Gray, 15th. Symp. (Int) Comb., Tokyo, 1974, Pittsburgh, Pa, 1974, p. 1493.
13. B. F. Gray, C. H. Yang, Trans. Faraday Soc., 65, 1614 (1969).
14. M. P. Halstead, A. Prothero, C. P. Quinn. Proc. R. Soc., A322, 377 (1971).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 40—44 (1983 г.).

УДК 642.043.43 : 541.135

## ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА трет-БУТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА НИКЕЛЯ

Р. А. БАХЧАДЖЯН и И. А. ВАРДАНЯН

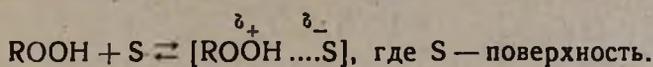
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Исследована реакция радикального распада гидропероксида трет-бутила на поверхности катализатора—оксида никеля—в интервале 388—413°К методами ЭПР и электропроводности. Показано, что оксид никеля является активным катализатором.

в присутствии которого реакция протекает с высоким радикальным выходом. Установлена корреляция между количеством распавшегося пероксида и изменением тока. Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Широкое использование полупроводниковых оксидов металлов в каталитических реакциях обусловлено не только их стабильностью, но и высокой активностью и селективностью. С этой точки зрения представляло определенный интерес изучение реакции радикального распада ряда пероксидных соединений на этих катализаторах. Каталитическая активность оксидов металлов связана с электронными явлениями на поверхности. Заряджение поверхности катализатора под влиянием адсорбции гидропероксидов  $\alpha$ -фенилэтилена и *трет*-бутила из жидкой углеводородной среды методом измерения проводимости показано в [1]. Катализатором являлся оксид германия. Сделано заключение об образовании комплекса с переносом заряда:



Распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  на поверхности оксидов  $\text{NiO}$  (р) и  $\text{ZnO}$  (п) методами электропроводности и ИК спектроскопии изучен в [2]. Адсорбция пероксида водорода в интервале 296—773°K приводит к увеличению проводимости в случае  $\text{NiO}$  и уменьшению в случае  $\text{ZnO}$ . Авторы заключают о гомолизе O—O связи и образовании хемосорбированных радикалов OH-акцепторов электронов.

В настоящей работе изучена реакция радикального распада гидропероксида *трет*-бутила на поверхности оксида никеля в интервале 388—413°K в поточных условиях и атмосферном давлении. Использованы методы ЭПР и измерения электропроводности.

Схема реакционного узла представлена на рис. 1. Оксид никеля получен разложением нитрата никеля при 573°K в воздухе и нанесен на ситаловую подложку (0,5×1,5 см) в виде пленки. Полученный оксид никеля проявляет свойства, характерные для полупроводников р-типа [3]. Подложка с оксидом никеля помещалась в стеклянную трубку (l=3,5 см, d=1,8 см). Провода, припаянные к подложке, выводились наружу и к ним подавалось постоянное напряжение 1,2 В. Сопротивление образца составляло  $2,5 \cdot 10^7$  Ом при 300°K. Измерение тока проводилось ампервольтметром Ф-30. Методика эксперимента и способ подачи пероксидных соединений подобны описанным в [4]. Концентрация пероксидных соединений в струе азота (содержащем ~0,5%  $\text{O}_2$ ) варьировалась с  $10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-2}$ %. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Специальными опытами установлено, что в отсутствие катализатора, в условиях настоящих опытов, распад гидропероксида не наблюдается из-за малых времен пребывания.

Опыты показали, что при температуре выше 353°K наблюдается заметный распад гидропероксида *трет*-бутила. Более детально реакция изучена при 388°K. Соответствующие данные представлены в табл. 1, 2, из которых видно, что доля распавшегося пероксида при одном и том же времени пребывания (одна и та же скорость газа-носителя) не зависит

от исходной концентрации реагента в пределах ошибок эксперимента. Отсюда можно заключить, что реакция протекает по закону 1 порядка. В процессе распада методом ЭПР в газовой фазе обнаружены пероксидные радикалы. Как видно из табл. 1 (ст. 3—5), с увеличением количества распавшегося пероксида концентрация радикалов растет. Что касается радикального выхода (отношения концентрации радикалов к количеству распавшегося пероксида), то он оказывается зависящим от исходного количества пероксида. С уменьшением концентрации гидропероксида радикальный выход заметно увеличивается, достигая в ряде случаев 90%. Этот результат можно использовать при инициировании газофазных окислительных реакций.

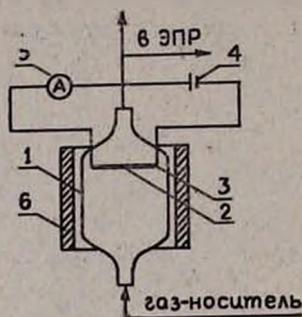


Рис. 1. Схема реакционного узла: 1 — трубка из молибденового стекла, 2 — катализатор NiO на подложке, 3 — металлические контакты, 4 — источник тока, 5 — ампервольтометр Ф-30, 6 — электрическая печь.

Таблица 1  
Результаты опытов по распаду  $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$  при 388°K

$W$ , мл/мин	$C_0 \cdot 10^{15}$ , част/см <sup>3</sup>	$\Delta C/C_0$ , %	$[\text{RO}_2] \cdot 10^{13}$ , част/см <sup>3</sup>
180	64,0	20	4,9
180	2,8	21	11,0
180	0,11	20	1,4
90	0,11	25	2,7
60	0,11	37	3,6

$C_0$ ,  $\Delta C$  — количество исходного и израсходованного гидропероксида,  $[\text{RO}_2]$  — концентрация радикалов ( $R \equiv \text{CH}_3$ ),  $W$  — объемная скорость потока.

Сильное влияние исходной концентрации пероксида, по всей видимости, связано со вторичными реакциями радикалов как на поверхности, так и в случае их высоких концентраций в газовой фазе. Хроматографический анализ показал образование ацетона в продуктах реакции. Экспериментальные данные по распаду гидропероксида трет-бутила при 388 и 413°K представлены в табл. 3 (ст. 1—5), из которой видно, что при малых исходных концентрациях пероксида основным продуктом распада является ацетон.

Таблица 2  
Результаты опытов по распаду  $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$  при 388 K,  $W = 60$  мл/мин

$C_0 \cdot 10^{14}$ , част/см <sup>3</sup>	$\Delta C \cdot 10^{14}$ , част/см <sup>3</sup>	$[\text{RO}_2] \cdot 10^{14}$ , част/см <sup>3</sup>	$[\text{RO}_2]/\Delta C$ , %
28,0	11,0	1,7	15
3,7	1,4	5,3	37
1,2	4,9	4,5	91

Установлено, что при определенной температуре в присутствии газа-носителя азота в замкнутой цепи через катализатор протекает ток

$I_0$ , зависящий от температуры и возрастающий с ее ростом. При введении паров гидропероксида *трет*-бутила в поток азота только в процессе его гетерогенного распада наблюдается увеличение тока до значения  $I$  (табл. 3, ст. 6). Прекращение подачи пероксида приводит к его уменьшению до исходного значения  $I_0$ . В отсутствие реакции распада изменения тока  $\Delta I$  не наблюдалось. Изменение тока, вызванное колебаниями температуры, не превышало  $0,001 \mu A$  и было намного меньше такового, обусловленного распадом гидропероксида.

Таблица 3

Результаты опытов по распаду  $(CH_3)_2COOH$  при  $W=60$  мл/мин в зависимости от температуры

$T, ^\circ K$	$C_0 \cdot 10^{14}$ , част/см <sup>3</sup>	$\Delta C \cdot 10^{13}$ , част/см <sup>3</sup>	$[CH_3COCH_3] \cdot 10^{13}$ , част/см <sup>3</sup>	$[RO_2] \cdot 10^{13}$ част/см <sup>3</sup>	$\Delta I, \mu A$
388	1,2	4,9	4,8	4,5	0,08
413	1,1	8	7,6	7,6	0,37

$\Delta I$  — изменение тока.

Специальными опытами установлено, что в условиях настоящих экспериментов эффект не связан с присутствием примесей в реакционной среде, а также молекулярных продуктов, образующихся в ходе распада. Подача отдельно кислорода, *трет*-бутилового спирта, ацетона, бутана в количествах, соизмеримых (а в ряде случаев и больших) с количеством гидропероксида *трет*-бутила, приводит к пренебрежимо малым изменениям тока. Таким образом, изменение тока обусловлено только молекулами гидропероксида, претерпевающими превращение, а именно, заряджением поверхности вследствие их адсорбции.

На рис. 2 приведена кривая зависимости изменения тока от количества израсходованного гидропероксида при  $388^\circ K$ . Как видно из рисунка, существует практически линейная корреляция между изменением тока и количеством израсходованного гидропероксида ( $\Delta C$ ) до концентраций, примерно равных  $1,6 \cdot 10^{-3}$  %. Этот экспериментальный факт указывает на возможность исследования кинетики гетерогенного распада паров гидропероксида, основываясь на данных электрофизических измерений.

Возрастание тока свидетельствует о переносе заряда в процессе адсорбции с поверхности катализатора на молекулу гидропероксида:

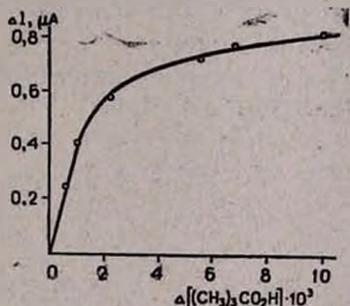
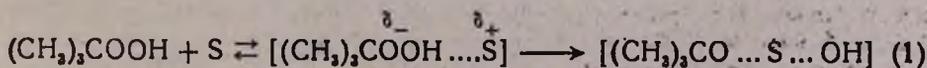
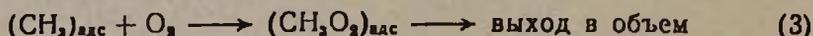
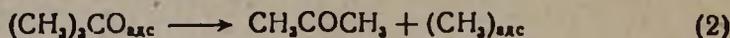


Рис. 2. Кривая зависимости изменения тока от количества израсходованного гидропероксида *трет*-бутила при  $388^\circ K$  и скорости потока азота  $60$  мл/мин.

Увеличение электронной плотности на связи O—O приводит к гомолитической диссоциации гидропероксида с образованием радикалов  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  и OH на поверхности катализатора. Согласно [2], на поверхности полупроводника *p*-типа радикалы OH являются акцепторами, а H—донорами электронов. Разрыв связи O—H в молекуле пероксида с образованием радикалов  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$  и H атомов привел бы к уменьшению тока.

Еще одним свидетельством в пользу гомолиза O—O связи являются результаты анализа продуктов реакции, представленные в таблице 3, а именно то, что одним из основных продуктов реакции является ацетон, образующийся в количествах, примерно равных количеству израсходованного пероксида и образовавшихся радикалов.

На основании полученных экспериментальных данных образование ацетона и пероксидных радикалов можно представить по реакциям, протекающим на поверхности катализатора:



ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻՆՆԻԿԻՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՆԻԿԵԼԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ

Ռ. Հ. ԲԱԽՉԱՋՅԱՆ և Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է երրորդային բուսիլհիդրոպերօքսիդի ռադիկալային քայքայման ռեակցիան կիսահաղորդչային կատալիզատորի՝ նիկելի օքսիդի մակերեսին, էՊՌ և էլեկտրահաղորդականության շափման մեթոդներով: Ցույց է տրված, որ գոյություն ունի գծային համապատասխանություն հիդրոպերօքսիդի քայքայված քանակության և էլեկտրահաղորդականության փոփոխության միջև:

## INVESTIGATION OF THE RADICAL DECOMPOSITION OF *tret*-BUTYL HYDROPEROXIDE. ON THE SURFACE OF NICKEL OXIDE

R. A. BAKHCHAJIAN and I. A. VARDANIAN

The radical decomposition of  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$  on the surface of nickel oxide has been investigated by ESR and electroconductivity methods. A linear dependence between changes in the concentration of the decomposed hydroperoxide and the electroconductivity has been observed.

It has been established that high yields of radicals are obtained at low initial hydroperoxide concentrations.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Буров, Ю. Д. Нориков, Л. В. Салуквадзе, Б. Н. Егоров, ДАН СССР, 237, 1384 (1977).
2. Н. Н. Саввин, Э. Е. Гутман, И. А. Мясников, В. П. Базов, Кн. и кат., 19, 802 (1978).
3. О. В. Крылов, В. Ф. Киселев, Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах, Изд. «Химия», М., 1981, стр. 54.
4. С. С. Багдасарян, Г. Ш. Алавердян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 262, 380 (1980).