

THE REACTION OF PEROXY COMPOUNDS AND RADICALS ON THE METALLOPORPHIN CATALYSTS

S. S. BAGDASSARIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

By the radicals freezing kinetic method coupled with ESR spectrometer it has been shown that the decomposition of the vapours of tert-butyl hydroperoxide (TBH) and those of di-tert-butyl peroxide (DTBP) proceeds by formation of the radicals on the metalloporphin catalysts. In the case of TBH inside 293—399 K temperature range predominantly $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ radicals are passed to the gas phase and at 399—508 K— CH_3O_2 radicals old the same. It has been shown that in the case of the reaction between $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ radicals and the products of TBH decomposition formation of DTBP on the surface of copper porphin is observed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ениколопян Н. С., Богданова К. А., Кармилова Л. В., Аскаров К. А. — Усп. хим., 1985, т. 54, № 3, с. 369.
2. Багдасарян С. С., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1982, т. 53, № 10, с. 631.
3. Багдасарян С. С., Алавердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 253.
4. Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1970, т. 193, № 1, с. 123.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 79—84 (1988 г.)

УДК 541.127.13+547.281.1+546.57

ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА СЕРЕБРЕ, НАНЕСЕННОМ НА ПЕМЗУ

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VII 1986

Изучено окисление CH_2O на Ag /пемзе, пемзе и кварцевой насадке при атмосферном давлении в интервале 450—900 К. Установлено, что ниже 670 К процесс окисления CH_2O осуществляется только на серебре. В области температур 670—780 К происходит окислительное дегидрирование CH_2O до CO на пемзе. При 820 К и выше наблюдаются как окисление, так и дегидрирование CH_2O . Радикалы в газовой фазе не обнаружены.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 7.

Каталитическое окисление метанола на серебряных катализаторах и в настоящее время остается промышленным способом получения формальдегида. В работах [1—3] кинетическим методом вымораживания радикалов было изучено каталитическое окисление метанола на серебре, нанесенном на пемзу, и чистом металлическом серебре. Установлено, что в газовой фазе присутствуют большие концентрации ра-

дикалов. Для понимания механизма процесса окисления метанола важную роль играет установление механизма каталитического окисления формальдегида, являющегося основным промежуточным продуктом этого процесса.

В настоящей работе поставлена задача установления, на какой стадии каталитического окисления метанола возникают свободные радикалы—на стадии образования или дальнейшего превращения формальдегида в конечные продукты.

Экспериментальная часть

Исследования проводились при атмосферном давлении в интервале температур $450 \div 900$ К на проточной установке. В вертикально установленный кварцевый реактор ($l=95$ мм, $d=10$ мм) насыпали кварцевую насадку и на нее кусочки катализатора—40% Ag/пемзе или пемзу, объемом $0,3$ см³. Эксперименты и анализ продуктов проводили по методике, описанной в [1—3], со следующими смесями: 2,3 об.% $\text{CH}_2\text{O} + 2$ об.% O_2 или 2,3 об.% $\text{CH}_2\text{O} +$ воздух. Для обнаружения радикалов использовался кинетический метод вымораживания радикалов в сочетании со спектрометром ЭПР [4].

Результаты и их обсуждение

Для выяснения роли некаталитического окисления CH_2O в каталитическом процессе предварительными опытами было изучено его окисление в пустом реакторе и реакторе, заполненном кварцевой насадкой. Исследования проводились при постоянной скорости потока, равной 400 см³/мин. Для смесей, бедных и богатых кислородом, некаталитическая реакция в пустом реакторе начиналась с 700 К. При 850 К в продуктах были обнаружены CO , CO_2 , H_2 , H_2O и следы H_2O_2 . Конверсия CH_2O составляла 25 и 43%, соответственно, для бедных и богатых кислородом смесей. В последнем случае идентифицированы гидропероксидные радикалы, что хорошо согласуется с данными [5].

При заполнении реактора кварцевой насадкой для смеси, содержащей 2 об.% O_2 , реакция начиналась при 820 К и выше. При 890 К и времени контакта $\sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ с в продуктах были обнаружены CO (0,36 об. %), CO_2 (0,01 об. %), H_2 , H_2O и следы HCOOH . Конверсия CH_2O составляла $\sim 16\%$. Радикалы и пероксид водорода обнаружены не были.

Замена части кварцевой насадки ($v=0,3$ см³) на пемзу приводила к снижению температуры начала реакции более чем на 150 градусов. Реакция окисления CH_2O изучалась в присутствии пемзы в интервале $670 \div 880$ К при $\tau_k = 4,5 \cdot 10^{-2}$ с (табл. 1). При 670 К в продуктах обнаруживались оксид углерода и следы H_2 , конверсия CH_2O составляла $\sim 0,44\%$. Повышение температуры приводило к росту концентраций CO и H_2 . Начиная с 780 К, в продуктах появлялись CO_2 , концентрация которого возрастала с температурой, и следы HCOOH . Радикалы и H_2O_2 обнаружены не были. Конверсия CH_2O при 880 К дости-

гала $\sim 32\%$, что в 2 раза больше, чем при окислении CH_2O на кварцевой насадке в идентичных условиях.

Таблица 1

Температурная зависимость окисления CH_2O на насадке + пемза при $\tau_{\text{к}} \approx 4,5 \cdot 10^{-2}$ с. Смесь $2,3\text{CH}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 95,7\text{N}_2$, об. $\%$

Продукты, об. $\%$	Температура, К			
	670	730	780	880
CO_2	---	---	0,15	0,3
CO	0,01	0,03	0,1	0,43
H_2	следы	0,01	0,025	0,11
HCOOH	---	---	следы	следы
Конверсия, $\%$	0,44	1,3	10,9	31,7

На рис. 1 приведены кинетические закономерности, полученные при окислении CH_2O кислородом воздуха, на пемзе при 900 К. Основным продуктом реакции в этих условиях является CO, концентрация которого в 3 раза превышает концентрацию CO_2 во всем изученном интервале времен контакта, а концентрация H_2 уменьшается с ростом $\tau_{\text{к}}$.

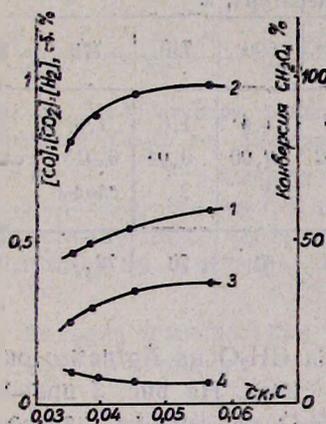


Рис. 1. Кинетика окисления CH_2O на пемзе при 900 К: 1 — конверсия CH_2O , $\%$. 2—4 — накопление CO, CO_2 и H_2 , соответственно, об. $\%$. Смесь 2,3 об. $\%$ $\text{CH}_2\text{O} + \text{воздух}$.

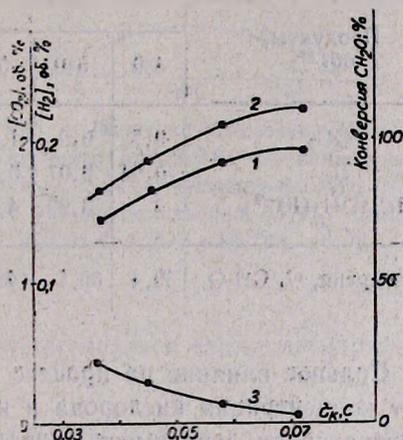


Рис. 2. Кинетика окисления CH_2O на Ag/пемзе при 740 К: 1 — конверсия CH_2O , $\%$; 2, 3 — накопление CO_2 , H_2 , соответственно, об. $\%$. Смесь 2,3 об. $\%$ $\text{CH}_2\text{O} + \text{воздух}$.

Из описанных выше экспериментальных данных следует, что ни на кварцевой насадке, ни на пемзе при температурах ниже 670 К превращения CH_2O не происходит. В области температур 670–780 К, судя по продуктам реакции, происходит окислительное дегидрирование CH_2O до CO на пемзе. При 820 К и выше наблюдаются окисление и дегидрирование CH_2O и на кварцевой насадке. Радикалы не были обнаружены.

Замена пемзы на Ag/пемзу ($v=0,3 \text{ см}^3$) позволила понизить температуру начала реакции до 450 К, что на 220 градусов ниже, чем на носителе—пемзе. Окисление CH_2O на Ag/пемзе в условиях смеси, богатой кислородом, изучалось в интервале 450÷850 К и $\tau_k \sim 3,6 \cdot 10^{-2} + 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. На рис. 2 приведены кинетические закономерности расхода CH_2O и образования продуктов реакции при 740 К, типичные для температур 540—770 К. Основными продуктами реакции в этом случае становятся CO_2 и H_2O . При малых временах контакта в продуктах обнаружены в небольших количествах H_2 и НСOОН . Конверсия CH_2O при $\tau_k \sim 0,07 \text{ с}$ достигает $\sim 96\%$. Радикалы и в этом случае не были обнаружены. Повышение температуры до 870 К приводит к 100% конверсии CH_2O в CO_2 и H_2O . В табл. 2 приводится температурная зависимость реакции окисления CH_2O на Ag/пемзе при $\tau_k \sim 0,036 \text{ с}$ в условиях смеси, богатой кислородом. Как видно из таблицы, с увеличением температуры растут как конверсия CH_2O , так и концентрация CO_2 . От 450 до 630 К наблюдается рост концентраций H_2 и НСOОН . Дальнейшее повышение температуры приводит к падению их концентрации.

Таблица 2

Температурная зависимость окисления CH_2O на Ag/пемзе при $\tau_k \approx 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}$.
Смесь 2,3 об. % CH_2O + воздух

Продукты, об. %	Температура, К							
	450	540	590	630	690	740	770	850
CO_2	0,7	0,9	1,05	1,25	1,4	1,6	1,8	2
H_2	0,04	0,07	0,078	0,082	0,06	0,04	0,015	следы
$\text{НСOОН} (10^{-4})$	3	3,99	4,5	5	3	2	следы	—
Конверсия, % CH_2O	30,4	39,1	45,6	54,3	61	70	78,3	87

Сильное влияние на процесс окисления CH_2O на Ag/пемзе оказывает концентрация кислорода в исходной смеси. На рис. 3 приведена температурная зависимость окисления CH_2O на серебре, нанесенном на пемзу, в условиях смеси, бедной кислородом при $\tau_k \sim 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Основными продуктами реакции до $T \leq 670 \text{ К}$, как и при окислении CH_2O кислородом воздуха, являются CO_2 , H_2 и H_2O . Повышение температуры от 670 до 770 К незначительно сказывается на конверсии CH_2O (при 670 К—40%, 770 К—45%). Дальнейшее повышение температуры приводит к сильному росту конверсии CH_2O . В продуктах реакции появляется CO , концентрация которого в 6 раз увеличивается в интервале 850÷950 К, между тем, концентрация CO_2 меняется незначительно (от 1 до 1,1 об. %). Наблюдается также образование H_2 , концентрация которого растет с температурой. На рис. 4 представлены кинетические закономерности реакции окисления CH_2O на Ag/пемзе, полученные при 900 К, для смеси, бедной кислородом. Основными продуктами яв-

ляются CO_2 и CO . Концентрация CO_2 достигает постоянного значения при $\tau_k \approx 0,045$ с, концентрация CO непрерывно растет со временем контакта, а концентрация H_2 проходит через максимальное значение при $\tau_k \sim 0,045$ с. Конверсия CH_2O при $\tau_k \sim 0,07$ с составляет 90%.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно заключить, что при низких температурах (≤ 670 К) превращение CH_2O осуществляется только на серебре. При этом в смесях, бедных и богатых кислородом, происходит окисление CH_2O по реакции:

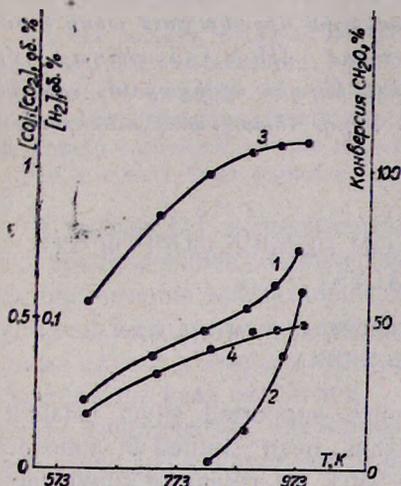
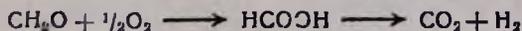


Рис. 3. Температурная зависимость окисления CH_2O на Ag /пемзе при $\tau_k \approx 3,6 \cdot 10^{-2}$ с: 1 — конверсия CH_2O , %; 2—4 — концентрации CO , CO_2 и H_2 , соответственно, об. %. Смесь $2,3\text{CH}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 95,7\text{N}_2$, об. %.

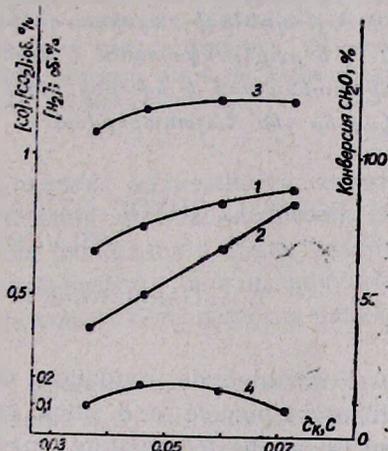


Рис. 4. Кинетика окисления CH_2O на Ag /пемзе при 900 К: 1 — конверсия CH_2O , %; 2—4 — накопление CO , CO_2 и H_2 , соответственно, об. %. Смесь $2,3\text{CH}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 95,7\text{N}_2$, об. %.

При высоких температурах может осуществляться также дегидрирование CH_2O по реакции



на кварцевой насадке и пемзе с последующим окислением водорода на серебре [6]. Радикалы и при окислении CH_2O на Ag /пемзе обнаружены не были.

Это указывает на то, что процесс окисления CH_2O в присутствии Ag /пемзе осуществляется, в основном, гетерогенно [7], обнаруженные же в газовой фазе при окислении CH_3OH на этом катализаторе радикалы образуются из метанола и являются промежуточными частицами, ответственными за образование CH_2O и CO_2 в зависимости от условий эксперимента.

ՄՐՁՆԱԼԴԵՂԻԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՊԵՄՁԱՅԻ ՎՐԱ ՆԱՏԵՑՎԱԾ ԱՐԾԱԹԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ք. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ռադիկալների սառեցման կինետիկական մեթոդով ուսումնասիրված է մրջնալդեհիդի օքսիդացումը Ag /պեմզայի, պեմզայի և կվարցի լցոնի ներկայությամբ 450—900 K շերմաստիճանային միջակայքում թթվածնով հարուստ և աղքատ խառնուրդներում:

Հաստատված է, որ 670 K ցածր շերմաստիճաններում, մրջնալդեհիդի օքսիդացումն իրազործվում է միայն արծաթի վրա: Համաձայն ռեակցիայի վերջնանյութերի, 670—780 K շերմաստիճանային միջակայքում տեղի է ունենում մրջնալդեհիդի օքսիդա-դեհիդրոգենացում մինչև CO պեմզայի վրա: 820 K և բարձր նկատվում է մրջնալդեհիդի ինչպես օքսիդացում, այնպես և դեհիդրոգենացում և կվարցի լցոնի վրա: Բոլոր հետազոտություններում ուղիկալներ չեն հայտնաբերված:

FORMALDEHYDE OXIDATION ON PUMICE SUPPORTED SILVER CATALYST

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

Formaldehyde oxidation on pumice supported silver catalyst, as well as on pumice and silica support has been studied at atmospheric pressure in the temperature range 450—950 K by means of kinetic method of the freezing out of radicals in oxygen rich and depleted mixtures.

It has been established, that below 670 K the process takes place only on silver. On the basis of the products obtained it has been shown that the oxidative dehydrogenation of CH_2O to CO proceeds in the temperature range 670—780 K. The oxidation as well as the dehydrogenation of CH_2O are observed on silica support above 820 K. The radicals were not detected in neither the cases studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гарибян Т. А., Григорян Р. Р., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 234, с. 90.
2. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 11, с. 835.
3. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 832.
4. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, с. 258.
5. Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1970, т. 11, с. 1115.
6. Грубер В. Ш., Хасин А. В., Боресков Г. К. — Кин. и кат., 1971, вып. 1, т. 12, с. 156.
7. Нерсесян Л. А., Коган А. М., Флид Р. М., Марголис Л. Я. — Арм. хим. ж., 1979, т. 28, № 1, с. 3.