

THE INFLUENCE OF THE EXTENT AND THE STATE OF THE REACTION VESSEL SURFACE ON THE METHANE OXIDATION REACTION

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

Methane oxidation has been studied at 733 K and the total pressure of 40 kPa in a silica reactor. It has been shown that the reaction rate increase and the induction period shortens inside the certain range of the S/V values. It has been discovered that the reaction products ratio is in close link with the state of the surface. The time changes of the state of the surface and also the changes along the reaction vessel have been detected. The possible participation of H₂O in the process of the surface activation is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 4, с. 984.
2. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 4, с. 987.
3. Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 8, с. 623.
4. Sadownikow P. — Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion, 1933, b. 4, h. 5—6, s. 735.
5. Hoare D. E., Leacock G. B., Ruxton G. B. O. — Trans. Far. Soc., 1967, v. 63, № 538, p. 2498.
6. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986, с. 192.
7. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б. — ЖФХ, 1961, т. 35, с. 1458.
8. Арутюнян А. Ж., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1987, т. 28, № 5, с. 1121.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 90—94 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124:541.127

РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА МАКСИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Эм. А. ОГАНЕСЯН, А. П. ЛУСПАРЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XI 1987

Реакция окисления альдегидов в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) изучена мало. Частичные сведения со-

держатся в работах [1—3]. Имеющиеся литературные данные указывают на влияние гетерогенных факторов на кинетику окисления альдегидов в области ОТК. Установлено, что при окислении C_2H_5CHO явление ОТК наблюдается только в реакторе, обработанном борной кислотой. Однако причины возникновения этого интересного явления в целом остаются невыясненными.

В настоящей работе представлены результаты исследований методом ЭПР влияния гетерогенных факторов на явление ОТК на примере окисления C_2H_5CHO . Эксперименты проводились в пирексовых реакторах ($l=30$ см, $d=1,5$ см), обработанных борной кислотой или KCl с насадкой и без нее, в проточных условиях при атмосферном давлении. Содержание C_2H_5CHO в воздухе составляло 0,7—1,36%. Установка и методика опытов описаны в [4]. В реакторе с насадкой отношение поверхности к объему (s/v) составляло ≈ 12 см $^{-1}$.

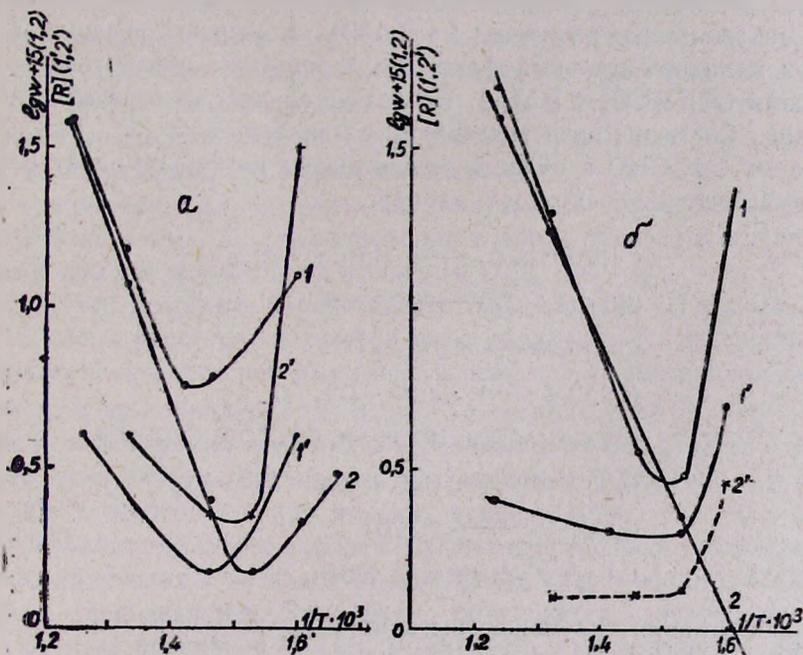


Рис. Зависимость максимальных скоростей расходования C_2H_5CHO и максимальных концентраций радикалов от температуры в реакторе: а — обработанном борной кислотой (1, 1') и KCl (2, 2'), соответственно, без насадки, б — обработанном борной кислотой (1, 1') и KCl (2, 2'), соответственно, с насадкой.

Температурная зависимость максимальной скорости реакции (W_{\max}) и концентраций радикалов, изученная в интервале температур 623—803 К, в координатах Аррениуса в реакторах без насадки и с насадкой, обработанных борной кислотой и KCl , представлена на рисунке. Как видно, область ОТК меняется в зависимости от природы поверхности.

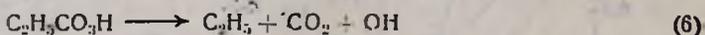
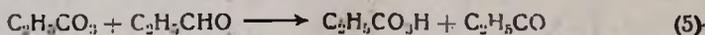
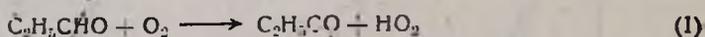
Установлено, что в обоих реакторах процесс протекает автокаталитически с образованием основных продуктов реакции CO , C_2H_4 , CO_2 ,

CH_3CHO , CH_2O , CH_3OH , C_2H_6 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. В газовой фазе методом ЭПР обнаружены пероксидные радикалы.

Из пероксидных соединений в реакторе, обработанном борной кислотой, при 623 К обнаружены RCO_2H (в незначительных количествах) и RO_2H , а в реакторе, обработанном KCl , их количества, по крайней мере, ниже предела чувствительности применяемого метода анализа.

Анализ кинетических закономерностей накопления пероксидных радикалов, RO_2H и расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, в частности, отсутствие симбатности накопления радикалов и RO_2H приводит к выводу, что в реакторе, обработанном борной кислотой, как и в случае низкотемпературного окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ [5], ведущими активными центрами реакции являются радикалы RCO_2 , а продуктом, ответственным за вырожденное разветвление, — RCO_2H .

О той же роли RCO_2H в реакции окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в области ОТК и в реакторе, обработанном KCl , свидетельствует ускоряющее действие добавок пероксикислоты ($\sim 2 \cdot 10^{14}$) на скорость реакции, а также тот экспериментальный факт, что в реакторе, обработанном KCl , в области ОТК $[\text{CO}] < [\text{C}_2\text{H}_4]$. Последнее следует из следующих соображений. Согласно представлениям, развиваемым в [4], результаты окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в области сравнительно низких температур хорошо объясняются следующей схемой:



Концентрация CO может быть меньше концентрации C_2H_4 , если имеет место стадия (6).

Важным экспериментальным результатом является существование корреляции между уменьшением концентрации пероксидных радикалов в области ОТК и падением скорости расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и концентрацией пероксидных соединений, а также увеличение отношения $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$ в области ОТК. Резкое изменение концентраций указанных продуктов обусловлено конкуренцией реакций распада радикалов RCO (стадия 3) и их взаимодействием с O_2 (стадия 2). С ростом температуры вследствие этой конкуренции снижается скорость образования радикалов RCO_2 , а также органических пероксидных соединений, ответственных за вырожденное разветвление. В итоге скорость окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ с повышением температуры резко падает.

В пользу этого свидетельствуют и результаты исследований по изучению влияния концентрации O_2 на процесс окисления. Опыты показа-

ди, что при уменьшении $[O_2]$ резко уменьшается скорость окисления $[RCO_3]$ и $[CO_2]$.

В области высоких температур скорость расходования C_2H_5CHO возрастает. В качестве промежуточных продуктов в реакторе, обработанном борной кислотой, обнаружены радикалы HO_2 и H_2O_2 . В этих условиях вырожденное разветвление цепи обусловлено реакцией радикального распада H_2O_2 .

Характерной особенностью реакции, проявляющейся из-за изменения природы поверхности, является уменьшение скорости окисления и увеличение концентрации пероксидных радикалов в реакторе, обработанном KCl . Так, например, при 623 К скорость расходования C_2H_5CHO в реакторе, обработанном борной кислотой, в $\sim 6,5$ раза больше, а максимальная концентрация радикалов в ~ 2 раза меньше, чем в реакторе, обработанном KCl . По-видимому, в реакторе, обработанном борной кислотой, инертном в отношении гибели радикалов пероксидов, не только интенсивно протекает гетерогенное зарождение цепей, но и с большой скоростью идет превращение альдегида с участием радикалов.

Полученные данные говорят о том, что в этой области температур поверхность влияет на скорость распада радикалов RCO , RCO_3 и RCO_3H гетерогенного расходования альдегида.

Эксперименты по изучению влияния s/v на процесс окисления C_2H_5CHO показали, что увеличение s/v в обоих реакторах приводит к резкому замедлению процесса в области ОТК (рис. 2).

В случае реактора, обработанного KCl , область ОТК даже исчезает. В обоих реакторах в газовой фазе обнаружены пероксидные радикалы, концентрация которых выше в реакторе, обработанном борной кислотой, и не коррелирует с W_{\max} . Такое поведение W_{\max} и максимальной концентрации пероксидных радикалов можно связать с уменьшением роли газофазного канала расходования C_2H_5CHO , с увеличением s/v , в особенности при высоких температурах.

Изменение s/s влияет также и на соотношение продуктов реакции. В обоих реакторах с насадкой концентрация CO_2 в области ОТК значительно увеличивается. Этот факт объясняется увеличением скорости распада радикалов RCO_3 и RCO_3H , что в свою очередь приводит к замедлению реакции в области ОТК.

Сопоставление концентраций CO_2 и радикалов в точке, соответствующей достижению максимальной скорости реакции показывает, что в реакторе, обработанном борной кислотой, в области ОТК они антибатны друг другу, а в реакторе, обработанном KCl ,—симбатны. Этот факт позволяет заключить о разной природе пероксидных радикалов, обнаруженных в газовой фазе в двух реакторах. В реакторе, обработанном борной кислотой, ведущими радикалами в газовой фазе являются преимущественно радикалы RCO_3 , а в реакторе, обработанном KCl_2-RO_2 . Последнее следует из вышеуказанной схемы: из-за увеличения скорости стадий (3) и (4), приводящего к уменьшению образования радикалов RCO_3 и RCO_3H .

При высоких температурах в реакторе, обработанном борной кислотой, наблюдается увеличение выхода и скорости накопления H_2O_2 с

ростом s/v , хотя и HO_2 уменьшается. Например, количество H_2O_2 в реакторе с насадкой в 2 раза больше, чем в реакторе без насадки, и при $\tau=1$ с составляет $\sim 30\%$ от израсходованного альдегида.

Соизмеримость скоростей накопления H_2O_2 и расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ позволяет заключить, что расходование $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в основном приводит к образованию H_2O_2 . Следовательно, в условиях настоящих опытов реакция осуществляется и на поверхности.

О возможности реакции пероксидных радикалов с альдегидом на поверхности свидетельствуют и данные работы [6], в которой методом ИК спектроскопии показано, что адсорбированный на поверхности $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ вступает в реакцию с радикалами RO_2 . Экспериментально установлено, что ускоряющее действие добавок $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ (623 К) и H_2O_2 (803 К) на процесс окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в реакторах с развитой поверхностью обусловлено их гетерогенным радикальным распадом.

Анализ экспериментального материала, полученного в настоящей работе, позволяет заключить, что явление ОТК обусловлено конкуренцией реакций распада и окисления радикалов RCO . Влияние природы поверхности и s/v реакционного сосуда определяется протеканием реакций распада радикалов RCO , RCO_2 и RCO_2H на поверхности.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Baldwin R. R., Matchan M. S., Walker R. W. — Comb. Flame, 1970, v. 66, p. 189.
2. Baldwin R. R., Walker R. W., Langford D. H. — Trans. Far. Soc., 1969, v. 65, № 3, p. 793.
3. Baldwin R. R., Matchan M. S., Walker R. W. — Trans. Far. Soc., 1971, v. 67, № 12, p. 3521.
4. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 14.
5. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 2, с. 107.
6. Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 5, № 3, с. 393.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 94—97 (1988 г.)

УДК 542971.3+5429437+543.544

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА НА ПРОМОТИРОВАННОМ ОКСИДЕ ЦИНКА

Т. А. ВАЛАСАНИЯН и Р. К. АЛИЕВ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VII 1987

Мягкое окисление метана представляет большой интерес для получения полезных органических соединений из природного газа. В последние годы появился интерес к получению этана и этилена при окислительной димеризации метана на различных оксидных катализаторах