

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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ (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_3 и RCO_3H 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

[1, 2]. В работе [1] было показано, что добавки ионов лития к оксиду магния приводят к образованию активной поверхности для окислительной димеризации метана. В работах [3, 4] был исследован большой ряд оксидных катализаторов и было показано, что самыми активными являются оксиды самария и диспрозия. Добавки к ним ионов щелочных металлов приводили к повышению их активности. Оксид цинка, изученный в работах [3, 5], был одним из малоактивных в ряду исследованных катализаторов.

Было интересно изучить влияние ионов щелочных металлов на каталитическую активность оксида цинка в реакции окислительной димеризации метана, чему и посвящена представленная работа.

Катализаторы готовились пропиткой оксида цинка (марки «ч.» ГОСТ 10262-73) соответствующим количеством бикарбоната натрия из расчета 1, 5, 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Образцы предварительно высушивались при 393 К, затем прокаливались при 1023 К в токе кислорода в течение 6 ч. Реакцию изучали в кварцевом проточном реакторе при атмосферном давлении и составе реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=7:1$. Объем реактора равен 26 см^3 , количество катализатора—3,9 г, скорость потока— $57 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Основными продуктами реакции являются CO_2 , H_2OO , C_2H_4 , C_2H_6 и в следовых количествах обнаружены CO и H_2 . Селективность образования C_2 -углеводородов рассчитывалась как отношение метана, расходуемого на их образование, к его общему расходу.

На рис. 1 представлена зависимость конверсии метана от температуры в интервале 873÷1023 К. Каталитическая активность образцов с содержанием 5 и 10% Na_2O оказалась одинаковой. При 1000 К конверсия метана на них достигает 16%. В предварительных экспериментах было показано, что в реакторе без катализатора в этих условиях конверсия метана не превышает 2%.

На рис. 2 представлены зависимости селективности образования этан+этилен от температуры. Как видно из рисунка, максимальная селективность при 1023 К равна 48% для образцов с содержанием 5 и 10% Na_2O . При этом надо отметить, что повышение выхода C_2 -углеводородов с температурой происходит как за счет увеличения конверсии метана, так и за счет подавления образования CO_2 . Абсолютная концентрация этилена на выходе реактора составляет 3,2%. В интервале температур 973÷1023 К конверсия кислорода достигает 70—80%. На чистом оксиде цинка при этих условиях конверсия метана достигает 10%, однако селективность образования C_2 -углеводородов не превышает 5%.

Каталитическая активность образцов с содержанием 1 и 5% Na_2O сохранялась постоянной в течение 24 ч (далее испытания не проводились), а каталитическая активность с 10% Na_2O падает во времени. Рентгенофазовое исследование последнего образца показало, что на его поверхности после прокаливания присутствует некое количество карбоната натрия. Это означает, что не все ионы натрия в ходе термической обработки растворяются в оксиде цинка.

Сравнивая литературные данные по окислительной димеризации метана на различных оксидных катализаторах [1—6], можно заметить, что температура максимального образования C_2 -углеводородов для всех катализаторов находится в интервале $1000 \div 1020$ К. Это может служить еще одним подтверждением гетерогенно-гомогенного характера процесса, в котором немаловажную роль играет обратимость реакции образования пероксидных радикалов

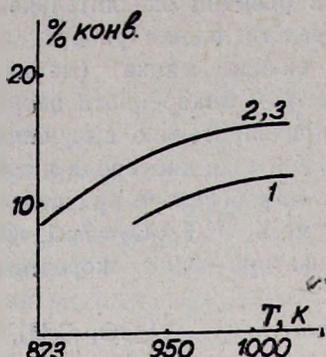


Рис. 1. Зависимость конверсии метана от температуры для образцов (2) 1% Na_2O/ZnO , (2, 3) 5 и 10% Na_2O/ZnO .

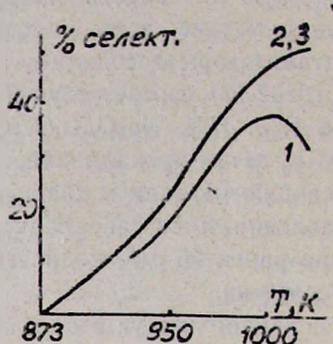


Рис. 2. Зависимость селективности образования C_2 -углеводородов от температуры для образцов (1) 1% Na_2O/ZnO , (2, 3) 5 и 10% Na_2O/ZnO .

При 800 К и парциальном давлении кислорода 10,1 кПа на основании работ [7, 8] соотношение $[CH_3]/[CH_3O_2]$ равно $1,3 \cdot 10^{-2}$, а при 1000 К и парциальном давлении кислорода 2 кПа (количество кислорода на выходе реактора) это соотношение равно 35,8. Отсюда можно предположить, что увеличение селективности образования C_2 -углеводородов с ростом температуры связано со смещением равновесия (1) влево и дальнейшим взаимодействием метильных радикалов.

Сравнивая представленные результаты с работами [1, 4, 9, 10], можно утверждать, что добавки одновалентных катионов к оксидам приводят к активации последних в углеводородных процессах, в частности, в окислительной димеризации метана и в этом смысле еще предстоит поиск высокоактивных и дешевых катализаторов.

Работа была послана в печать, когда стало известно, что аналогичные результаты для разбавленных гелием смесей $CH_4 : O_2$ на промотированном оксиде цинка описаны в работе [11]. На Na_2O/ZnO катализаторе, при соотношении $CH_4 : O_2 : He = 2 : 1 : 3$ и при температуре 1013 К конверсия метана равна 35,5%, а селективность образования C_2 -углеводородов — 41,5%, в условиях настоящей работы при той же температуре конверсия достигает 16% при селективности 48%.

1. Ito T., Lunsford J. H. — Nature (London), 1985, v. 314, № 6013, p. 721.
2. Keller G. E., Bhasin M. M. — J. Catal., 1982, v. 73, № 1, p. 9.
3. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. — Chem. Lett., 1985, № 4, p. 499.
4. Otsuka K., Liu Q., Hetano M., Morikawa A. — Chem. Lett., 1986, № 4, p. 467.
5. Asami K., Hashimoto S., Shikada T., Fujimoto K., Tominaga H. — Chem. Lett., 1986, № 7, p. 1233.
6. Синева М. Ю., Воробьева Г. А., Корчак В. Н. — Кин. и кат., 1986, т. 27, № 5, с. 1164.
7. Benson S. W. — Oxid. Commun., 1982, v. 2, № 3—4, p. 169.
8. Khachatryan I. A., Nlazyan O. M., Mantashyan A. A., Vedeneev V. I., Teltel'boim M. A. — Int. J. Chem. Kinetic., 1982, v. 14, p. 1231.
9. Krupay B. W., Amenomlya Y. — J. Catal., 1981, v. 67, p. 362.
10. Синева М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В. — Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций, М., 1986, ч. II, с. 27.
11. Matsuura L., Utsumi T., Nakai M., Doi T. — Chem. Lett., 1986, № 11, p. 1981.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 97—101 (1988 г.)

УДК 541.128.13+542.943.7+541.124.2

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ C_3H_8 С H_2O_2 НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2 НА РАДИКАЛЬНОМ УРОВНЕ

А. Ж. АРУТЮНЯН, А. М. ЭЛЧЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1986

Гетерогенный распад паров пероксида водорода протекает с участием радикалов OH и HO_2 [1], которые на поверхности твердого тела проявляют заметную химическую активность [2—6]. С их участием, например, монооксид углерода гетерогенно превращается в CO_2 [2, 3], из галогидов щелочных металлов образуются соответствующие диоксиды галогенов [4, 5], а метан и пропан на поверхности SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ окисляются при весьма низких температурах [6]. С точки зрения понимания механизма этих процессов заслуживают внимания результаты работ [7, 8], в которых показано, что вместо гидропероксидных радикалов, генерируемых в газовую фазу при гетерогенном распаде H_2O_2 , в присутствии метана с поверхности кварцевого стекла в объем переходят алкилпероксидные радикалы. Исходя из закономерностей накопления промежуточных продуктов реакции окисления метана в работе [7] сделано заключение, что они принимают участие в процессе гетерогенного образования метанола.

Имеющиеся данные, однако, не позволяют, хотя бы в общих чертах, представить пути превращения появляющихся на поверхности радикалов в конечные продукты.

Изучение реакций H_2O_2 с различными соединениями представляет практический интерес как с точки зрения поиска путей повышения выхода полезных продуктов, так и для понимания особенностей гетероген-