

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ПОВЕРХНОСТЯХ
КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/Al₂O₃ И γ-Al₂O₃

Р. Р. ГРИГОРЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 16 IV 1990

Изучена кинетика и температурная зависимость окисления метанола со смесями 1,5 об.% CH₃OH + 5 об.% O₂ + 93,5 об.% N₂ и 1,5 об.% CH₃OH + воздух на поверхностях γ-Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ при атмосферном давлении. Радикалы в газовой фазе над катализатором не были обнаружены. Отдельно изучено взаимодействие радикалов CH₃O₂ с γ-Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃. Показано, что радикалы захватываются катализаторами уже при комнатной температуре.

Установлено, что глубокое окисление CH₃OH на γ-Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ протекает по гетерогенному механизму.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 10.

Глубокое каталитическое окисление органических веществ является наиболее перспективным методом очистки от токсичных отходов промышленных производств и выхлопных газов автомобильного транспорта [1].

В литературе известны работы, в которых изучалось глубокое окисление спиртов [2, 3], определены кинетические параметры окисления метанола и этанола на ряде оксидных катализаторов. В работах [5—7] показано наличие радикалов в газовой фазе над поверхностью Ag/пемзы в условиях глубокого и парциального окисления CH₃OH, а масс-спектрометрическим методом обнаружены радикалы CH₃O₂ в продуктах окисления CH₃OH на поверхности Pt [8]. В работах [6—8] установлено, что радикалы ответственны за образование продуктов глубокого и парциального окисления в зависимости от условий эксперимента как на поверхности, так и в газовой фазе. Радикалы HO₂ обнаружены в процессе глубокого окисления CH₂O воздухом на Al₂O₃ и SiO₂ [9].

В настоящей работе ставилась задача изучения процесса глубокого окисления CH₃OH на катализаторах Pt/Al₂O₃ и γ-Al₂O₃, а также взаимодействия радикалов CH₃O₂, полученных вне зоны каталитической реакции, с вышеуказанными катализаторами с использованием кинетического метода вымораживания радикалов [4]. Целью исследования было выяснить, является ли глубокое окисление CH₃OH на γ-Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ гетерогенным или гомогенно-гетерогенным процессом.

Экспериментальная часть

Исследования проводились при атмосферном давлении в проточных условиях по методике, описанной в работах [5, 6]. В кварцевый

реактор ($d \simeq 0,8$ см, $l \simeq 4$ см) насыпались кусочки кварца, а сверху — кусочки исследуемого катализатора ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) объемом 1 см³, использовали абс. метанол.

Таблица 1

Характеристики катализаторов

Катализатор	Уд. пов., м ² /г	Фракция, мм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	230	шарики $\varnothing$ 2
0,64% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	190	шарики $\varnothing$ 2

Оба катализатора подвергались одинаковой обработке реакционной смесью при 573 К в течение 2 ч. Результаты хорошо воспроизводились.

Результаты и их обсуждение

Окисление метанола на катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ изучали со смесями 1,5 об. % $\text{CH}_3\text{OH} + 5$ об. % $\text{O}_2 + 93,5$ об. % N_2 и 1,5 об. % $\text{CH}_3\text{OH} +$ воздух. Предварительными опытами было показано, что в отсутствие катализаторов в изученном интервале температур и времени контакта термическая реакция не протекает. Процесс окисления на кварце начинается при 903 К. В газовой фазе обнаруживаются пероксидные радикалы и следы CO_2 .

Температурная зависимость окисления CH_3OH на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ изучена при времени контакта $0,5 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹. Процесс начинается при низких температурах (рис. 1). При 453 К конверсия CH_3OH достигает $\sim 85\%$. Увеличение температуры до 523 К приводит к увеличению конверсии CH_3OH до 89%, степень превращения в CO_2 составляет 70 и 72%, соответственно. Как видно из рис. 2, конверсия метанола растет с ростом времени контакта, достигая 95%, при этом степень превращения в CO_2 увеличивается до 80,5%, в продуктах обнаруживаются также H_2O_2 и HCOOH , радикалы не детектируются.

Окисление метанола воздухом на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2) также начинается при низких температурах и при 418 К конверсия метанола достигает 73%.

В отличие от смеси, содержащей 5 об. % кислорода, при окислении метанола воздухом при 530 К одинаковая конверсия CH_3OH достигается при значительно меньших временах контакта. Степень превращения метанола в CO_2 при этом выше. Так, при 95% конверсии CH_3OH при смеси, содержащей 5 об. % O_2 ($\tau_k \simeq 1,3 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹), степень превращения CH_3OH в $\text{CO}_2 \sim 80,5\%$, а при окислении воздухом $\sim 93\%$ ($\tau_k \simeq 0,2 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹). Следует отметить, что при окислении CH_3OH воздухом и кислородом (5 об. %) во всем температурном интервале и только воздухом при низких температурах баланс по углероду не соблюдается, что можно объяснить образованием на поверхности продуктов уплотнения. Повышение степени превращения CH_3OH в CO_2 при окислении CH_3OH воздухом при температурах вы-

ше 480 К можно связать с дожиганием продуктов уплотнения и соответствующей активацией поверхностных центров.

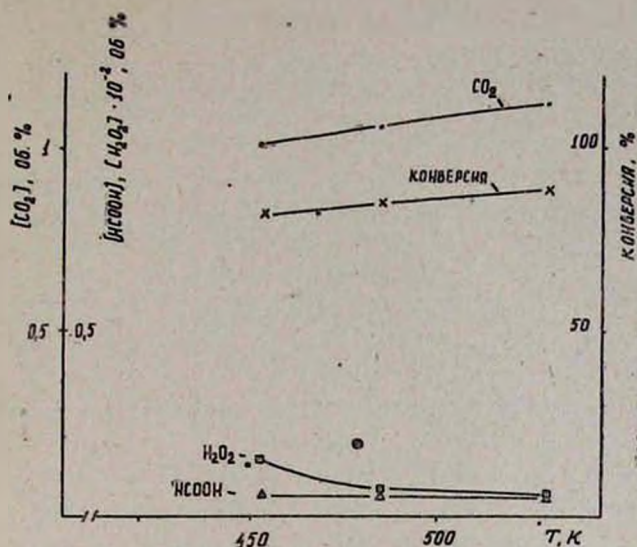


Рис. 1. Температурная зависимость окисления CH_3OH на Pt/Al_2O_3 при $\tau_k \sim 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Состав смеси: 1,5 об. % CH_3OH + 5 об. % O_2 + 93,5 об. % N_2 .

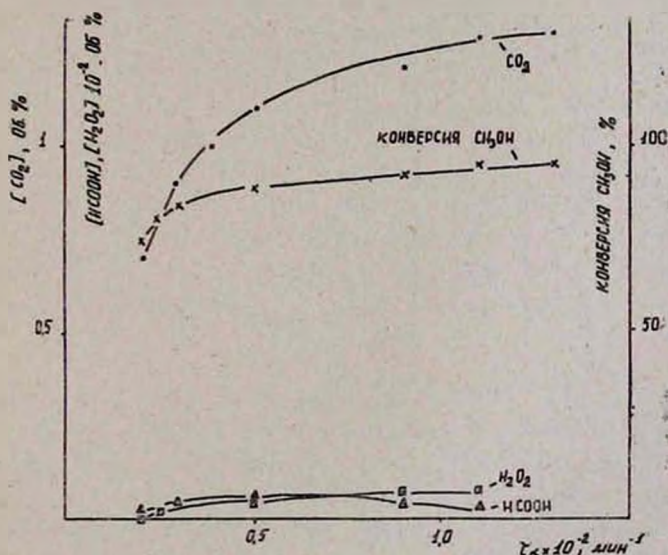


Рис. 2. Кинетика окисления CH_3OH на Pt/Al_2O_3 при $T = 520^\circ K$. Состав смеси 1,5 об. % CH_3OH + 5 об. % O_2 + 93,5 об. % N_2 .

Изучена температурная зависимость окисления CH_3OH воздухом (табл. 3).

Реакция начинается при 528 К. Продукт реакции— CO_2 . Повышение температуры приводит к росту конверсии CH_3OH в CO_2 и H_2 : 43% при 554 К; 86% — при 731 К. Обнаружен диметилвый эфир

(ДМЭ), концентрация которого при 580 К максимальна. Уменьшение концентрации ДМЭ с повышением температуры приводит к появлению CH_4 , концентрация которого растет с ростом температуры. Конверсия CH_3OH на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 530 К незначительная. Одинаковая конверсия метанола (80%) достигается на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 677 К, а на $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ —при 493 К. При всех температурах радикалы в газовой фазе не обнаружены.

Таблица 2
Температурная зависимость образования продуктов и конверсии
 CH_3OH на $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, смесь 1,5 об. % $\text{CH}_3\text{OH} + \text{воздух}$,
 $\tau_{\text{ж}} \sim 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$

Температура, К	Концентрация продуктов, об. %			Конверсия CH_3OH , %
	CO_2	HCOOH	H_2	
418	0,75	следы	—	73
493	0,85	следы	следы	80
530	1,4	следы	следы	93

Таблица 3
Температурная зависимость образования продуктов и конверсии
 CH_3OH на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, смесь 1,5 об. % $\text{CH}_3\text{OH} + \text{воздух}$,
 $\tau_{\text{ж}} \sim 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$

Температура, °С	Концентрация продуктов, об. %					Конверсия CH_3OH , %
	CO_2	H_2	ДМЭ	CH_4	HCOOH	
528	следы	—	—	—	—	незнач.
554	0,3	0,15	0,2	—	—	43
577	0,5	0,25	0,3	—	—	76
677	0,9	0,32	0,1	0,1	—	80
731	1,0	0,5	следы	0,25	—	86

Для выяснения поведения радикалов CH_3O_2 на поверхностях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ($v = 1 \text{ см}^3$) нами было изучено их взаимодействие при низком давлении (0,05 торр) по методике, описанной в [10]. Источником радикалов служил диметилловый эфир щавелевой кислоты. Исследования показали, что уже при комнатной температуре радикалы CH_3O_2 , поступающие из пиролизера ($T_{\text{пир.}} = 773 \text{ К}$), на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ полностью превращаются в продукты реакции.

Таким образом, исходя из данных, полученных в настоящей работе, можно заключить, что процесс глубокого окисления CH_3OH на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ протекает по гетерогенному механизму.

ՄԵԹԱՆՈՒԼԻ ԽՈՐ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ Pt/Al₂O₃ ԵՎ γ-Al₂O₃
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մեթանոլի խոր օքսիդացման կինետիկան և ջերմաստիճանային կախվածությունը γ-Al₂O₃-ի և Pt/Al₂O₃-ի կատալիզատորների վրա: Հետազոտությունները կատարված են մթնոլորտային ճնշման տակ, հետևյալ խառնուրդների համար՝ 1,5 ծավ. % CH₃OH + 5 ծավ. % O₂ + 93,5 ծավ. % N₂ և 1,5 ծավ. % CH₃OH + օդ: Գազ ֆազում կատալիզատորից դուրս ռադիկալների չեն հայտնաբերվել: Առանձին ուսումնասիրվել է CH₃O₂ ռադիկալների փոխադրեցությունը ստացված կատալիտիկ ռեակցիայի ղոնայից դուրս γ-Al₂O₃ և Pt/Al₂O₃ կատալիզատորների հետ:

Ցույց է տրված, որ արդեն սենյակային ջերմաստիճանում ռադիկալները ամբողջապես կլանվում են կատալիզատորների կողմից: Մեթանոլի խորը օքսիդացումը γ-Al₂O₃-ի և Pt/Al₂O₃-ի վրա հետևողքեն պրոցես է:

THE DEEP OXIDATION OF METHANOL ON Pt/Al₂O₃
AND γ-Al₂O₃-CATALYSTS

R. R. GRIGORIAN and T. A. GHARIBIAN

The kinetics and temperature dependences of CH₃OH oxidation on γ-Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts have been studied. The investigations were being carried out at atmospheric pressure with 1,5 vol. % CH₃OH + 5 vol. % O₂ + 93,5 vol. % N₂ as well as 1,5 vol. % CH₃OH + air mixtures.

The radicals have not been discovered in the gas phase over the catalyst. The interaction of CH₃O₂-radicals, generated outside the zone of the catalytic reaction, with γ-Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ has been studied specially. It has been shown that the radicals are captured totally by the catalysts at room temperature. It has been shown that the title reaction is the heterogeneous process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Ихазов Т. Г., Марголис Л. Я. — Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М., Химия, 1985, с. 186.
2. Ismagillov Z. R., Dobrynkin N. M., Popovskii V. V. — React. Kinet. Catal. lett. 1979, v. 11, № 2, p. 125.
3. Ismagillov Z. R., Dobrynkin N. M., Popovskii V. V. — React. Kinet. Catal. lett. 1979, v. 10, № 1, p. 55.
4. Налбандян А. Б., Мантян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, с. 259.
5. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 90.
6. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 11, с. 835.
7. Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 832.
8. Gentry S. J., Jones A., Walsh P. T. — Trans. Far. Soc., 1980, v. 76, p. 2080.

9. Нерсисян Л. А. — Исследования механизма гетерогенно-гомогенного окисления CH_4 . Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ИХФ АН АрмССР, 1979, с. 209.
10. Гарибян Т. А., Григорян Р. Р., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1976, т. 17, с. 229.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 8—15 (1991 г.)

УДК 541.124+541.127

О РОЛИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СРЕДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 7 II 1990

Рассмотрено влияние структурных особенностей и поляризации жидкой среды на химическую реакцию, протекающую в кинетическом режиме. В рамках предложенного подхода, учитывающего вклад ориентационной поляризации среды вдоль всей координаты химической реакции, объяснены отсутствие влияния полярности среды на скорость химической реакции между полярными молекулами, аномально низкие значения аррениусовских параметров констант скорости реакций, компенсационный эффект, нивелировка реакционной способности при изменении среды реакции.

Рис. 3, библиографических ссылок 14.

В наших предыдущих работах был получен экспериментальный результат [1, 2], не согласующийся с общепринятыми представлениями о влиянии полярности среды на химическую реакцию [3]. В большом ряду растворителей диэлектрическая проницаемость среды не влияла на значение константы скорости реакций радикального отрыва атома водорода третбутилпероксирадикалом от органических соединений—бензальдегида, фенола, алифатических аминов, хотя и электростатические взаимодействия между реагентами имеют место [2, 4].

Одновременно для исследованных реакций отрыва атома водорода радикалами в интервале температур 210—263 К наблюдались аномально низкие значения аррениусовских параметров констант скорости реакций [1, 2, 4, 5].

В настоящей работе наблюдаемые явления объяснены с помощью представлений, учитывающих существенную роль процессов поляризации среды в химической реакции и структурные особенности жидкостей. Имеющиеся в литературе [3] данные относятся, главным образом, к реакциям, идущим по механизму электронного переноса. В некоторых случаях возможность неполной поляризации среды вокруг активированного комплекса, приводящей к неравновесной сольватации, обсуждается и для реакций, сопровождающихся перегруппировкой более тяжелых частиц—атомов или фрагментов молекул. При этом предполагается, что за неравновесную сольватацию активированного комплекса ответственна наиболее медленная ориентационная составляющая поляризации среды, характерное время жизни