

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ВИДЕ ВЫСОКИХ
КОНЦЕНТРАЦИЙ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ
ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ
ЭПОКСИДИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ**

П.С.Гукасян, А.А.Мантаян

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна

НАН Республики Армении, Ереван

Поступило 20.V.1996

Разработаны и использованы реакторы двух типов, которые позволяют получать высокие концентрации свободных радикалов в ходе химической реакции в газовой фазе в особых режимах и на поверхности твердых тел в мягких условиях. Установлено, что реакционно-способные частицы - свободные пероксидные радикалы типа RO_2 , в данных условиях осуществляют процессы эпексидирования олефинов с высокой скоростью. Показана также возможность гидрирования CO , CO_2 , альдегидов, кетонов и других соединений с помощью адсорбированных активированных форм водорода.

Рис.4, библиоцсылон 16.

Теория разветвленных цепных реакций Н.Н.Семенова привела к выводу о том, что в ходе химического превращения могут накапливаться сверхравновесные концентрации активных центров за счет химической энергии реагирующей системы [1]. Это предсказание теории было подтверждено экспериментально на примере реакции окисления водорода [2].

В медленных цепных газофазных реакциях, в частности в вырожденно-разветвленных реакциях окисления углеводородов, предполагалось существование активных центров типов R , RO_2 , HO_2 и др. Хотя в литературе обсуждалось множество схем с участием этих радикалов [1-3], тем не менее впервые в этих процессах экспериментально они были обнаружены благодаря кинетическому методу вымораживания радикалов в сочетании со спектрометром ЭПР [4]. Именно этим методом в ИХФ Армении показано, что в медленных газофазных реакциях окисления углеводородов концентрация радикалов достигает 10^{13} см^{-3} [4-6].

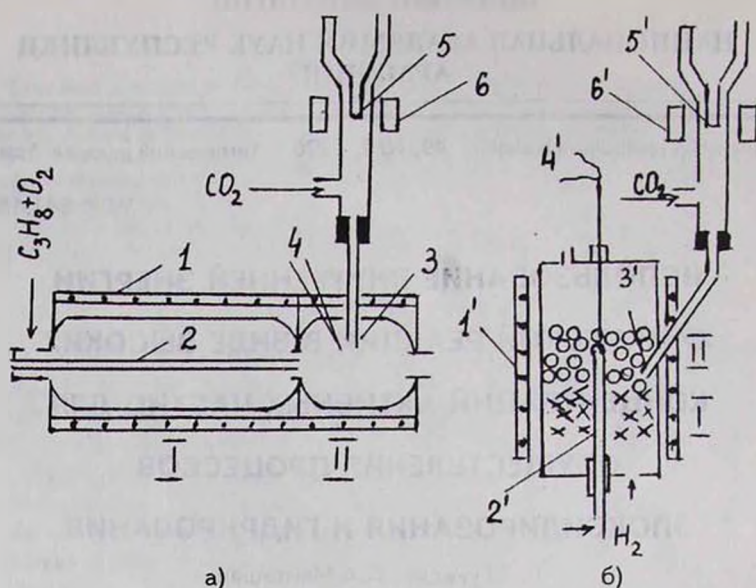


Рис. 1. Реакционные узлы.

а) Для изучения стабилизированных холодных пламен углеводородов:

I - предпламенная зона, II - зона стабильного холодного пламени.

б) Для изучения реакции активированного водорода в гетерогенных условиях:

I - предреакционная зона, II - зона реакции - I, I' - электропечи;

2, 2' - капилляры подачи реагентов; 3, 3' - диафрагмы; 4, 4' - термодары;

5, 5' - узлы вымораживания; 6, 6' - резонатор.

Представляло существенный интерес изучить реакции окисления углеводородов в особых режимах процесса и осуществлять химическое превращение в экстремальных условиях. С этой точки зрения эффективным оказался режим холодных пламен. Был создан новый метод стабилизации холодного пламени (СХП) [7] с применением кинетического метода вымораживания радикалов.

На рис. 1а приведена схема разработанного реактора. Реактор позволяет изучать СХП в условиях газозафазного окисления различных углеводородов. Наиболее подробно изучена СХП пропана [7,8]. Реагирующая смесь $C_3H_8:O_2 = 1:1$ при $T=603\text{ K}$ и давлении 35,7 кПа поступает в I часть реактора, в которой подготавливается пламя. ХП возникает во II зоне реактора. Путем вымораживания незначительной доли (0,5%) реагирующих газов на пальцеобразном отростке сосуда Дьюара и регистрацией радикалов методом ЭПР можно получить прямые данные о концентрации и природе радикалов. Опыты показали, что во всех случаях в первой и во второй зонах реактора в наибольших концентрациях регистрируются алкилпероксидные радикалы. При этом концентрация радикалов в зоне СХП намного превышает концентрацию их в

предпламенной зоне, достигая величины $10^{14} + 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

На рис.2 приведены данные зависимости концентрации пероксидных радикалов от общего давления реакционной смеси в зоне пламени при двух температурах. Как видно, концентрация радикалов в зоне пламени достигает 10^{14} см^{-3} при $P=70 \text{ кПа}$. Добавки ацетальдегида и перуксусной кислоты в зону реакции в количествах, соответствующих максимальной концентрации обнаруживаемых в реакции, увеличивали концентрации радикалов в зоне СХП еще в 1,5-2 раза. Таким образом, разработанный метод дает возможность получить высокие концентрации радикалов в реакционной зоне ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) при достаточно мягких условиях. Создается возможность успешно использовать данный режим для проведения различных процессов с участием радикалов RO_2 . Таким образом, СХП может рассматриваться как высокоактивная реакционная среда, а разработанная конструкция реактора, в которой стабилизируется ХП, как реактор для осуществления окислительных процессов, представляющих также практический интерес. Так, было показано [3], что при введении олефинов - этилена и пропилена в зону СХП наблюдается их эффективное эпексидирование. Образование оксидов олефинов имеет место в результате реакции

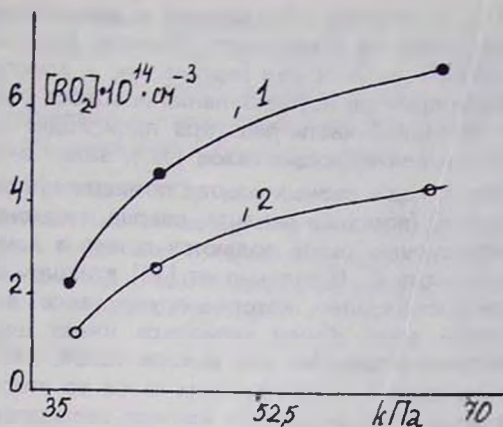
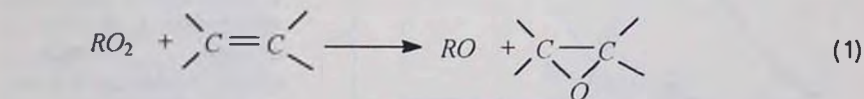


Рис.2. Зависимость концентрации перекисных радикалов в зоне холодного пламени пропана от общего давления смеси:

1 - $T=625 \text{ K}$; 2 - $T=613 \text{ K}$.

Определена константа скорости эпексидирования пропилена при $T=625 \text{ K}$, которая оказалась равной $K_{625 \text{ K}} = 1.2 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1} \text{ сек}^{-1}$.



Определена константа скорости эпексидирования пропилена при $T=625 \text{ K}$, которая оказалась равной $K_{625 \text{ K}} = 1.2 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1} \text{ сек}^{-1}$.

Экспериментально было установлено, что высокие концентрации радикалов в СХП не только вызывают интенсивное превращение введенных в эту зону соединений (олефинов и др.), но также активно воздействуют на покрытия стенок реактора. Так например, при окислении пропана [9] и ацетальдегида [10] в режиме ХП наблюдается изменение состава солевых покрытий стенок реактора. Это является еще одним свидетельством в пользу того, что активные частицы могут вступать в различные реакции также на поверхности твердых тел. Для изучения таких реакций мы использовали видоизмененный вариант реактора

[11], в котором образование и дальнейшие реакции активных частиц протекают на поверхности. Реактор (рис.16) изготовлен из пирексовой трубки и расположен вертикально в электропечи. Здесь также использован принцип осуществления процесса в два этапа.

В первой части реактора происходит активация одного из компонентов реагирующих газов (H_2), затем активные частицы поступают в зону II, где в разных опытах помещаются слои различных инертных носителей (порошки цеолита, кварца, тефлона и др.). Другие компоненты реагирующих газов подаются прямо в зону II с помощью подвижного капилляра 2'. В отличие от [11] в нашем случае капилляр 2' снабжен приспособлением, которое осуществляет его плавное передвижение во второй зоне. Конец капилляра имеет шарообразную форму с множеством отверстий для выхода газов, что обеспечивает равномерное распределение реагирующих газов во второй зоне. Методика позволяет полностью исключить контакт реагирующих газов с катализатором, а следовательно, и возможные отравления последнего. Реактор снабжен узлом отбора газов на вымораживание для изучения процесса на уровне реакции свободных радикалов.

В качестве катализатора в первой части реактора помещались слои сложных гидридов металлов - $ZrNiH_3$ или $ZrCoH_3$. Изучено влияние температуры, расстояния между местом подачи реагентов и поверхностью катализатора, добавки кислорода, природы инертного носителя и др. на процесс гетерофазного гидрирования этилена, C_2H_4 C_2O_2 а также соединений, содержащих карбонильные группы.

Опыты проводились при $T=373-573$ K, $P=90$ кПа. Во всех опытах методом ЭПР было установлено, что в процессе парамагнитные частицы в газовой фазе не обнаруживаются. Иная картина наблюдается в твердой фазе, для изучения которой опыты проводились непосредственно в резонаторе радиоспектрометра "Varian E-4", куда помещался катализатор. После активации катализатора в токе водорода в твердой фазе регистрируется спектр ЭПР, приведенный на рис.3.

Наличие активной формы водорода при активации гидрида установлено также с помощью индикаторного метода. С этой целью над катализатором в различных опытах помещался слой порошкообразного или спрессованного в виде таблетки WO_3 . Известно, что в отличие от молекулярного водорода, который практически не взаимодействует с WO_3 , при температурах ниже 670 K [12], атомарный водород взаимодействует с ним, приводя к образованию вольфрамовой

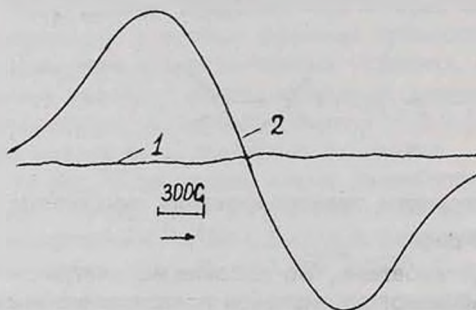


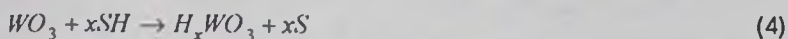
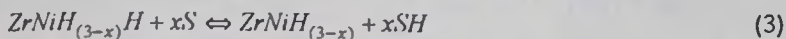
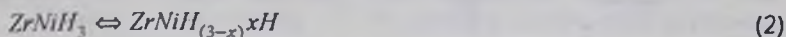
Рис.3. ЭПР спектры $ZrNiH_3$;

1 - до активации,

2 - активированный в токе H_2 при $T=373$ K.

бронзы (H_xWO_3). При этом происходит изменение окраски от желтой (WO_3) до синей (H_xWO_3). В наших опытах и порошок, и таблетки WO_3 , начиная с $T=370-420\text{ K}$, превращаются в синюю бронзу. Наличие вольфрамовой бронзы установлено нами также методом рентгенофазного анализа. Показано, что образуется бронза состава $H_{0,35}WO_3$. С повышением температуры образуется WO_3 .

Исходя из полученных данных и имея ввиду, что активные частицы водорода на поверхности очень подвижны и легко мигрируют от одного центра к другому (спилловер [13]), происходящие процессы можно предположительно представить в следующем виде:



где S - активные центры поверхности.

Изучена реакция гидрирования этилена. Определялась скорость процесса в зависимости от места подачи реагента и расстояния от поверхности катализатора [14], измерялась температура в разных точках реакционной зоны при начальной температуре реакции 320 K (рис.4). В результате реакции наблюдалось изменение температуры. Во всех случаях максимум тепловыделения расположен в зоне инертного слоя и соответствует местам подачи этилена. Величина $\Delta T_{\max}$ тем больше, чем ближе к слою катализатора. С увеличением расстояния между местом подачи реагента и поверхностью слоя катализатора значение $\Delta T_{\max}$ уменьшается и на расстоянии 10 мм приближается к нулю.

Изменение $\Delta T_{\max}$ показано на кр.4 рис.4. Отметим, что аналогичная зависимость наблюдается и для скорости реакции. Наблюдаемые явления можно объяснить уменьшением концентрации активного водорода с расстоянием из-за рекомбинации или дезактивации в пути. Экспериментально измеренная энергия активации гидрирования этилена составляет $1 \div 2$ ккал/моль.

Изучено также влияние добавок кислоро-

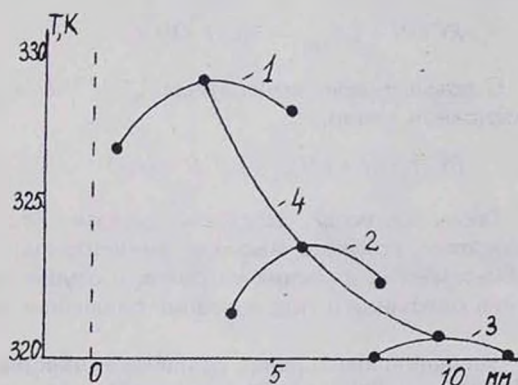
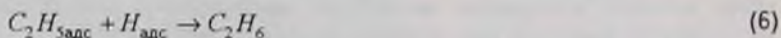
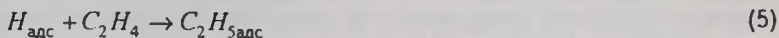


Рис.4. Распределение температуры по вертикали оси реактора (штрихованная линия соответствует границе раздела фаз).

При подаче этилена на расстоянии от раздела фаз 3 мм (1); 6 мм (2); 10 мм (3).

$T=320\text{ K}$; $C_2H_4 = 3\text{ см}^3/\text{мин}$; $H_2 = 18\text{ см}^3/\text{мин}$.

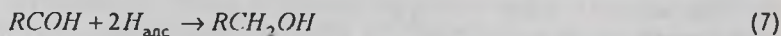
да на процесс гидрирования этилена. При $T=320\text{ K}$ кислород в количествах 1+5% (от общей реагирующей смеси) вместе с этиленом подавался в реакционную зону II. Наблюдалось уменьшение скорости гидрирования этилена, что противоречит данным по влиянию кислорода на процесс гидрирования этилена на металлических катализаторах [15]. Это свидетельствует о том, что механизмы гидрирования в рассмотренных случаях разные. Если в экспериментальных условиях [15] кислород активирует металлическую поверхность, то в нашем случае, по-видимому, - в условиях спилловера водорода активными частицами, осуществляющими реакцию гидрирования, являются $H_{\text{адс}}$. Диффундируя с гидридов на поверхность инертных носителей, они взаимодействуют с этиленом, в частности, по следующему механизму:



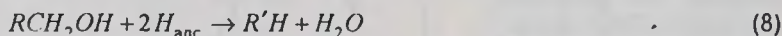
В присутствии кислорода могут также идти процессы взаимодействия $H_{\text{адс}}$ и $C_2H_5\text{адс}$ с O_2 , приводящие к образованию сравнительно малоактивных радикалов $HO_2\text{адс}$ и $C_2H_5O_2\text{адс}$. При этом, естественно, скорость реакции гидрирования этилена будет уменьшаться, что и наблюдается на опыте.

В опытах, когда в реакционную зону II подаются CO и CO_2 , основными продуктами процесса являются CH_4 и H_2O . В продуктах реакции другие углеводороды обнаруживаются лишь в следах.

В случае подачи альдегидов и кетонов [16] при сравнительно низких температурах $T=373\text{ K}$ основными продуктами реакции являются спирты.



С повышением температуры $T>373\text{ K}$ образуются углеводороды и в основном метан.



Таким образом, подходы двухэтапного осуществления процесса позволяют получать высокие концентрации активных реакционноспособных частиц в мягких условиях и осуществлять реакции эпексидирования олефинов и гидрирования различных соединений.

Ռեակցիոն համակարգի քիմիական էներգիայի օգտագործումը բարձր կոնցենտրացիայի ալկիլ մասնիկների ձեռով՝ օքսիդացման և հիդրման ռեակցիաների իրականացման համար

Պ.Մ.Ղուկասյան, Ա.Ն. Մանթաշյան

Նախագծվել են օգտագործվել են երկու փուլի ռեակտորներ, որոնք հետազոտություն են ինժեներական ստանդարտ բարձր կոնցենտրացիայի ալկիլ կենդրոնների զուգ ֆուգում և պինդ նյութի մակերեսի վրա: Ցույց է տրվել, որ երանք ինքնակալ կերպով իրականացնում են զուգաֆուգ օքսիդացման և հեփերոֆուգ հիդրման ռեակցիաներ:

THE APPLICATION OF REACTION SYSTEM CHEMICAL ENERGY IN THE FORM OF HIGH CONCENTRATION ACTIVE PARTICLES FOR THE REALIZATION OF OXIDATION AND HYDROGENATION REALIZATION

P.S.Gukassyan and A.A. Mantashyan

Two types of reactors which enable to obtain high concentrations of active centers in a gas phase and on the surface of solid substances have been designed and applied. It has been shown that in such reactors gas phase oxidation and heterogeneous hydrogenation reactions are carried out intensively.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н.Н. - Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
2. Семенов Н.Н. - О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958.
3. Штерн В.Я. - Механизм окисления углеводородов в газовой фазе М., Изд.АН СССР, 1960.
4. Налбандян А.Б., Манташян А.А. - Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд.АН АрмССР, 1975.
5. Манташян А.А. - Исследование кинетики и механизма окисления углеводородов в газовой фазе методом вымораживания радикалов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, 1974, с.32.
6. Манташян А.А. - Хим.физика, 1996, т.15, №4, с.75.
7. Манташян А.А., Гукасян П.С. - ДАН СССР, 1977, т.234, №2, с.379.
8. Саядян Р.А., Гукасян П.С., Манташян А.А. - Кин. и кат., 1981, т.34, №2, с.89.
9. Погосян М.Дж., Гукасян П.С., Манташян А.А. - Кин. и кат., 1983, т.24, №6, с.1493.
10. Арцруни Г.К., Бейбутян М.В., Гукасян П.С., Налбандян А.Б. - Арм. хим. ж., 1984, т.37, №5, с.277.
11. Луин В.В., Асхабова Х.Н., Романовский В.В. - ДАН СССР, 1980, т.250, №4, с.896.
12. Levy R.B., Boudart M. - Science 1973, v.181, p.547.
13. Sinflet J.H., Juchsi P.J. - J. Amer. Chem. Soc. - 1963, v.85, №8, p.3965.
14. Поладян Е.А., Гукасян П.С., Налбандян А.Б. - ДАН СССР, 1984, т.247, №6, с.1417.
15. Amariglio A., Amariglio H. - Catal., 1981, v.68, №1, p.86.
16. Поладян Ж.А., Гукасян П.С., Налбандян А.Б. - Арм. хим. ж., 1989, т.42, №3, с.139.