

Химия

УДК 541.128.13+541.127+661.491+541.49

Л. Г. ТАДЕВОСЯН

ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕАКЦИЯ ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С MgO

Впервые изучена кинетика накопления в газовой фазе промежуточного соединения (ПС), образующегося при взаимодействии паров H_2O_2 с MgO при температуре 273 K и давлении паров пероксида 7,5 Па. Определены значения скорости перехода ПС с поверхности в газовую фазу и константы его дальнейшего гетерогенного разложения.

В последние годы открыта реакция паров H_2O_2 с некоторыми солями и оксидами [1–3], которая по сути является новой химической транспортной реакцией (ХТР) [4]. Причем, в отличие от существующих ХТР, открытая реакция имеет определенные преимущества – она протекает при сравнительно низких температурах (в некоторых случаях начиная с комнатной), имеет малое число этапов, проста и легко регулируема. Кроме теоретического интереса, новая ХТР отличается большими прикладными возможностями. Ее можно использовать для модифицирования поверхностей твердых веществ [5], получения катализаторов [6] и покрытий с различными физико-химическими свойствами, в частности для получения наноструктурных пленок.

Для установления механизма процесса необходимо детальное изучение всех аспектов реакции и, в первую очередь, кинетических закономерностей накопления в газовой фазе промежуточного соединения (ПС), ответственного за перенос вещества, с привлечением новых твердых соединений, проявляющих аналогичное свойство. Исследования показали, что ПС является пероксосолюватом соответствующего оксида ($Me_mO_n \cdot H_2O_2$). В данной работе впервые изучена кинетика накопления в газовой фазе ПС, образующегося при взаимодействии паров пероксида водорода с MgO.

Выбор объекта исследования был обусловлен также тем, что MgO и многокомпонентные системы на его основе имеют широкое практическое применение. Например, MgO используется в качестве допирующего соединения для пленок оксида цинка, а система MgO+ZnO является эффективным катализатором гидратации ацетилена и дегидратации вторичных спиртов [7]. Изучение возможности переноса MgO с помощью паров H_2O_2 , а также кинетических закономерностей этого процесса позволит обогатить наши све-

дения относительно новой ХТР и расширит круг ее практического применения в различных областях науки и техники.

Исследования проводились в проточных условиях с помощью стеклянной вакуумной установки по методике, описанной в работе [8]. Источником паров пероксида служил ~85% водный раствор H_2O_2 марки ос.ч., который в ходе эксперимента термостатировался при температуре 273 К. В качестве твердого контакта был выбран MgO марки х.ч., который помещался в реактор в виде таблетки (рис. 1), чтобы исключить механический перенос MgO. Объем реактора составлял примерно 1 см^3 , а площадь таблетированного образца $\sim 2\text{ см}^2$.

Проходя через реактор, пары H_2O_2 взаимодействуют с MgO с образованием на поверхности ПС, которое частично переходит в газовую фазу и потоком газа выходит из реактора 2. В ходе эксперимента газовый поток после реактора конденсировали в накопителе 4, находящемся при 77 К. После одного часа конденсации потока определяли количество ПС в нем. Анализ осуществляли следующим образом. Находящийся в конденсате перексосольват с помощью соляной кислоты превращали в $MgCl_2$ и по методике, описанной в работе [8], с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ААS30 (чувствительность порядка $10^{-8}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) определяли количество ионов магния в растворе. Зная количество накопленного вещества, скорость потока газа и время накопления, рассчитывали концентрацию ПС в газовой фазе.

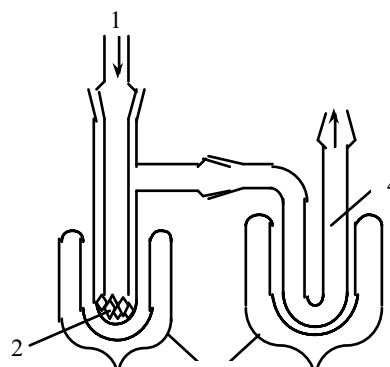


Рис. 1. Схема реактора и узла накопления: 1 – вход паров пероксида водорода, 2 – реактор с образцом MgO, 3 – сосуды Дьюара, 4 – накопитель.

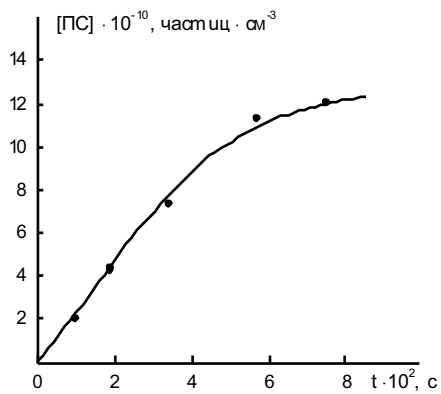


Рис. 2. Кинетическая кривая накопления ПС в газовой фазе при температуре 273 К и давлении паров H_2O_2 7,5 Па ($P_{\text{общ}} = 30\text{ Па}$).

Время прохождения смеси через реактор варьировали от $1 \cdot 10^{-2}$ до $7,5 \cdot 10^{-2}\text{ с}$.

Изучение реакции при различных температурах показало, что в ходе процесса состояние поверхности меняется, причем чем выше температура, тем быстрее происходит это изменение. С целью получения воспроизводимых данных кинетика накопления ПС в газовой фазе при взаимодействии паров пероксида водорода с MgO была изучена при 273 К. При этой температуре не происходят существенные изменения состояния поверхности и наблюдается максимальная скорость переноса вещества. Полученная кинетическая кривая представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, при непродол-

После одного часа конденсации потока определяли количество ПС в нем. Анализ осуществляли следующим образом. Находящийся в конденсате перексосольват с помощью соляной кислоты превращали в $MgCl_2$ и по методике, описанной в работе [8], с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ААS30 (чувствительность порядка $10^{-8}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) определяли количество ионов магния в растворе. Зная количество накопленного вещества, скорость потока газа и время накопления, рассчитывали концентрацию ПС в газовой фазе.

Процесс изучали в температурном интервале 273–323 К при общем давлении смеси $H_2O_2+H_2O$ 30 Па и соотношении $H_2O_2:H_2O=1:3$, что соответствует давлению H_2O_2 в реакторе 7,5Па.

жительном контакте ($t < 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}$) накопление ПС в газовой фазе прямо пропорционально времени, т.е. распад ПС незначителен, и по величине наклона прямой в этой области можно определить скорость перехода ПС с поверхности в газовую фазу. С увеличением времени контакта кинетическая кривая отклоняется от прямой линии, т.е. скорость накопления ПС в газовой фазе уменьшается, стремясь к нулю. Таким образом, полученная кинетическая кривая является результатом конкуренции между процессами образования ПС на поверхности с частичным переходом в газовую фазу и его дальнейшего разложения.

Судя по литературным данным [2, 3, 6], гомогенное разложение ПС в реакциях химического переноса твердых соединений протекает при температуре выше 670 К. Так как процесс переноса MgO нами был изучен при температуре 273 К, то можно полагать, что в нашем случае распад ПС осуществляется только гетерогенно. Так как из-за низкого парциального давления ПС в газовой фазе ($< 10^{-4} \text{ Па}$) степень заполнения поверхности (по какой бы изотерме адсорбции не представляли) зависит от его концентрации в первой степени, то скорость гетерогенного разложения ПС можно представить в таком виде:

$$W_{\text{рас}} = K_{\text{рас}}[\text{ПС}], \quad (1)$$

где $K_{\text{рас}}$ – эффективная константа этой скорости, $[\text{ПС}]$ – текущая концентрация ПС в газовой фазе..

В таком случае, скорость накопления ПС в газовой фазе можно написать в виде

$$W = d[\text{ПС}]/dt = W_{\text{пер}} - W_{\text{рас}} = W_{\text{пер}} - K_{\text{рас}}[\text{ПС}], \quad (2)$$

где $W_{\text{пер}}$ – скорость перехода ПС с поверхности в газовую фазу.

При увеличении времени контакта, когда концентрация ПС в газовой фазе достигает своего максимального значения ($[\text{ПС}]_{\text{max}}$), скорость накопления ПС в газовой фазе стремится к нулю и уравнение (2) принимает следующий вид:

$$W_{\text{пер}} - K_{\text{рас}}[\text{ПС}]_{\text{max}} = 0 \quad \text{или} \quad K_{\text{рас}} = W_{\text{пер}}/[\text{ПС}]_{\text{max}}. \quad (3)$$

Согласно приведенным рассуждениям из данных рис. 2 определены величины $W_{\text{пер}}$ ($\sim 2,4 \cdot 10^{12} \text{ частиц} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) и $[\text{ПС}]_{\text{max}}$ ($\sim 12,9 \cdot 10^{10} \text{ частиц} \cdot \text{см}^{-3}$). Зная $W_{\text{пер}}$ и $[\text{ПС}]_{\text{max}}$, по формуле (3) определяем величину константы скорости гетерогенного разложения ПС ($K_{\text{рас}}$). Она составляет примерно $18,6 \text{ с}^{-1}$. Исследования по установлению других кинетических закономерностей этого процесса и структуры ПС продолжаются.

Таким образом, по полученным данным можно утверждать, что при одинаковых условиях эксперимента MgO под воздействием паров H_2O_2 переносится намного эффективнее, чем многие ранее изученные оксиды [3, 8], проявляющие аналогичные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект А-629).

Кафедра химической физики

Поступила 06.06. 2006

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. – Докл. АН СССР, 1986, т. 289, № 4, с. 896.
2. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. – ЖФХ, 1990, т. 64, с. 2548.

3. Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С. – Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, № 3–4, с. 240.
4. Шеффер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964, 190 с.
5. Григорян Г.Л., Камалян Т.О., Камалян О.А., Гукасян П.С. – ЖФХ, 2005, т. 79, № 10, с. 1908.
6. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. – Кинетика и катализ, 1992, т. 33, № 5–6, с. 1205.
7. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. М.: Metallurgy, 1978, 472 с.
8. Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л. – Информ. технологии и управление, 2006, № 1, с. 152.

Լ. Գ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

MgO-ի ՀԵՏ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐԾԻՆԵՐԻ

ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ամփոփում

Առաջին անգամ ուսումնասիրվել է MgO-ի հետ H₂O₂-ի գոլորշիների փոխազդեցությունից առաջացող միջանկյալ միացության (ՄՄ) գազային ֆազում կուտակման կինետիկան 273 K ջերմաստիճանի և պերօքսիդի 7,5 Պա ճնշման պայմաններում: Որոշվել են ՄՄ մակերևույթից գազային ֆազ անցման արագության և նրա հետագա հետերոգեն քայքայման արագության հաստատունի արժեքները:

L. G. TADEVOSYAN

HETEROGENEOUS REACTION OF HYDROGEN PEROXIDE VAPORS WITH MgO

Summary

Kinetics of accumulation of intermediate compound (IC) in gas phase being formed at interaction of H₂O₂ vapors with MgO at 273 K and 7,5 Pa pressure of peroxide has been studied for the first time. Values of IC transportation rate from surface into gas phase and constant of its further heterogeneous decomposition rate has been defined.