

3. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 400 (1973).
4. D. I. Bell, G. Skirrow, C. F. Tipper, Combust. Flame, 12, 557 (1965).
5. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 203 (1977).
6. А. В. Nalbandyan, G. K. Artsruni, M. A. Beubutyun, Oxid. Commun., 1, 39 (1979).
7. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян, Тр. IV Международ. конф. по гетерогенному катализу, Болгария, 1979, 373.
8. В. В. Азатян, Р. Г. Алиев, Г. А. Арутюнян, Г. А. Мартоян, А. Б. Налбандян, А. А. Шавард, Кни. и кат., 21, 1592 (1980).
9. Э. А. Оганесян, И. А. Капанцян, А. Б. Налбандян, Кни. и кат., 17, 165 (1976).
10. Г. О. Багдасарян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359, (1975).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 8—14 (1983 г.)

УДК 541.128.13+547.322

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ C_3H_5Cl И РАДИКАЛОВ С НЕКОТОРЫМИ ОКСИДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

А. А. МУРАДЯН, К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН,
Л. Я. МАРГОЛИС и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Изучено взаимодействие аллилхлорида с некоторыми оксидными катализаторами (3% MoO_3/MgO , ZnO и MnO_2) в смесях, богатых и бедных кислородом при атмосферном давлении и 663°K в проточной системе. Обсуждены возможные пути образования продуктов. Одновременно изучено взаимодействие аллильных и аллилперекисных радикалов с $Vi_2O_3 \cdot 3MoO_3$, ZnO/MgO , MoO_3 и MnO_2 .

Рис. 3, библиограф. ссылок 6.

В литературе обсуждается механизм окисления пропилена на различных катализаторах и имеется ряд экспериментальных доказательств образования поверхностного аллильного комплекса из олефина [1]. Однако многие исследователи в схеме окисления пропилена предполагают образование не только поверхностного комплекса, но и свободных радикалов [2, 3]. Замещение одного из атомов водорода на галоид в молекуле олефина облегчает процесс образования аллильного комплекса. Вопрос о распаде этих комплексов и переходе в виде свободных аллильных радикалов с поверхности в газовую фазу до настоящего времени остается открытым.

В данной работе ставилась задача, применяя кинетический метод вымораживания радикалов [4], обнаружить последние методом ЭПР при взаимодействии C_3H_5Cl с некоторыми катализаторами окисления пропилена и выяснить роль молекулярного кислорода газовой фазы в процессе.

Ранее в работе [5] нами при термическом распаде диаллила, аллил-оксалата и ряда аллилгалоидов и их смесей с кислородом были обнаружены и записаны спектры ЭПР радикалов C_3H_5 и $C_3H_5O_2$.

Поскольку не только поверхностные аллильные комплексы, но и свободные аллильные радикалы включаются в схему окисления пропилена, представлялось интересным вначале изучить взаимодействие этих радикалов с исследуемыми оксидными катализаторами.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на проточной установке, представленной на рис. 1.

Диаллил, являющийся источником аллильных радикалов, очищенный от кислорода при $7,6 \text{ Па}$, или смесь его с кислородом, разбавленная азотом ($(\text{C}_3\text{H}_5)_2 : 5\text{O}_2 : 10\text{N}_2$) при $P = 13,3 \text{ Па}$, поступала снизу в кварцевый реактор 1 ($d = 0,8 \text{ см}$, $l = 7 \text{ см}$), заполненный кварцевой насадкой 3 и помещенный в печь. температура которой сохранялась постоянной и равной 933°C (пиролизер). На выходе пиролизера 1 помещался второй кварцевый реактор ($d = 0,8 \text{ см}$, $l = 4 \text{ см}$), температура которого варьировалась в эксперименте. Во второй реактор насыпалась кварцевая насадка, на которую помещались кусочки исследуемого стаблетирированного катализатора весом $0,3 \text{ г}$.

Прореагировавшие газы вместе с продуктами реакции с большой скоростью поступали на палец сосуда Дьюара, охлаждаемый жидким азотом. Последний помещался в резонатор ЭПР для накопления и регистрации свободных радикалов.

Распад аллилхлорида изучался при атмосферном давлении и температуре 663°K . В вертикально установленном реакторе помещались в один слой кусочки кварца и на них несколько кусочков стаблетирированного катализатора. Реакционная смесь содержала $0,2 \text{ об. } \% \text{ C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ в воздухе, азоте или гелии, являющихся носителями, содержащими $21; 0,5$ и $0,15 \text{ об. } \% \text{ O}_2$, соответственно. Объемная скорость струи сохранялась постоянной и равной $20 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Основная часть продуктов реакции направлялась на хроматографический анализ. Небольшая часть прореагировавших газов оттягивалась с большой скоростью при давлении $13,3 \text{ Па}$ через диафрагму [6] и поступала на внутренний палец сосуда Дьюара, заполненного жидким азотом, помещенного в резонатор ЭПР спектрометра для накопления и регистрации свободных радикалов.

Характеристика катализаторов. Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$: $\text{ZnO} - 3$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 - 1,5$, $\text{MnO}_2 - 56$. При изучении взаимодействия C_3H_5 и $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ радикалов с поверхностью ZnO использовали $5\% \text{ ZnO}$,

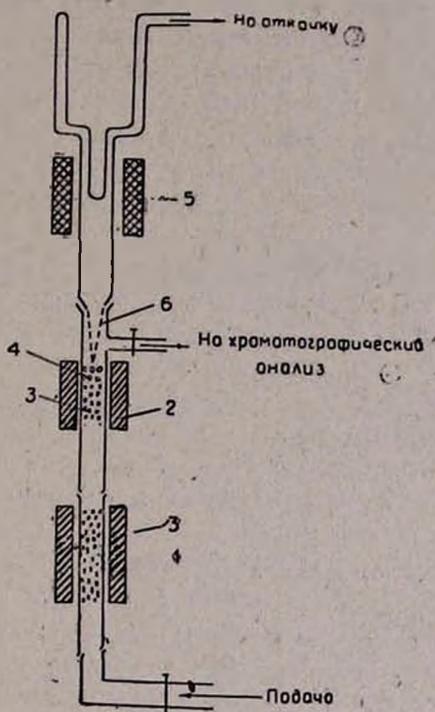


Рис. 1. Схема установки: 1 — пиролизер, 2 — кварцевый реактор, 3 — кварцевая насадка, 4 — стаблетирированный катализатор, 5 — резонатор ЭПР-спектрометра, 6 — диафрагма.

нанесенный на MgO , с удельной поверхностью $\sim 40 \text{ м}^2/\text{г}$. и MoO_3 с удельной поверхностью $3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты экспериментов

Взаимодействие радикалов с катализаторами. При взаимодействии аллильных и аллилперекисных радикалов с ZnO исходная концентрация радикалов оставалась практически постоянной в интервале $303\text{—}573^\circ K$, т. е. гибели радикалов не наблюдалось.

В случае $Vi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ исходная концентрация радикалов уменьшалась вдвое уже при комнатной температуре. Вычисленное из температурной зависимости скорости гибели радикалов значение эффективной энергии активации процесса в интервале $303\text{—}433^\circ K$ составляет $6,3 \text{ кДж/моль}$.

При взаимодействии аллилперекисных радикалов с поверхностью MoO_3 , измеренная энергия активации гибели радикалов в интервале $298\text{—}423^\circ K$ оказалась равной $18,4 \text{ кДж/моль}$.

В присутствии MnO_2 все радикалы, попадающие на поверхность катализатора, рекомбинировали на ней уже при комнатной температуре, поскольку в узле вымораживания они не регистрировались даже в течение более длительного времени их накопления.

Взаимодействие C_3H_5Cl с катализаторами. Предварительными опытами было показано, что в отсутствие катализатора превращения хлористого аллила до $723^\circ K$ нет.

При взаимодействии C_3H_5Cl в богатой кислородом смеси с вышеуказанными катализаторами обнаружены, в основном, продукты глубокого окисления. На $MoO_3 \cdot MgO$ в продуктах есть акролеин. Последний обнаружен и на ZnO в начальный момент эксперимента. Свободные радикалы обнаружены лишь при взаимодействии C_3H_5Cl с ZnO ; в продуктах найдены небольшие количества пропилена и водорода. Во всех случаях в продуктах обнаружен также HCl .

Уменьшение концентрации кислорода ($0,15 \text{ об.}\%$) изменяет характер процесса. Так, при взаимодействии этой смеси с 3% MoO_3 на MgO в первые минуты эксперимента в продуктах обнаруживаются CO_2 и малые количества акролеина. Через 20 мин после начала опыта в продуктах реакции акролеин уже не обнаруживается. Одновременно появляются пропилен, конверсия в которой достигает со временем 20% , а также аллен и диаллил. С момента появления заметных количеств пропилена в узле вымораживания записывается спектр ЭПР перекисных радикалов. На катализаторе появляются углеродсодержащие отложения, которые при обработке катализатора в атмосфере воздуха при $773^\circ K$ обнаруживаются в виде CO_2 .

Замена азота на гелий ($[O_2]=0,15\%$) приводит к снижению общей конверсии хлористого аллила, но в продуктах реакции и в этом случае обнаруживаются пропилен, аллен, диаллил и перекисные радикалы.

Серия экспериментов была проведена со смесью $0,2 \text{ об.}\%$ $C_3H_5Cl + N_2$, содержащей $0,5 \text{ об.}\%$ O_2 на ZnO и MnO_2 .

На рис. 2,3 показано изменение состава продуктов реакции со временем взаимодействия смеси, бедной кислородом, с ZnO и MnO_2 , соответственно.

В обоих случаях зарегистрированы спектры ЭПР аллилперекисных радикалов в газовой фазе на 80-й минуте на ZnO и на 100-й на MnO_2 .

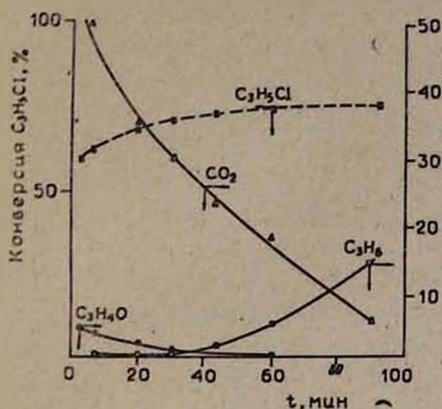


Рис. 2. Превращение аллилхлорида и накопление продуктов реакции в зависимости от времени эксперимента; 1 — конверсия C_3H_5Cl , 2 — CO_2 , 3 — C_3H_4O , 4 — C_3H_6 на катализаторе ZnO .

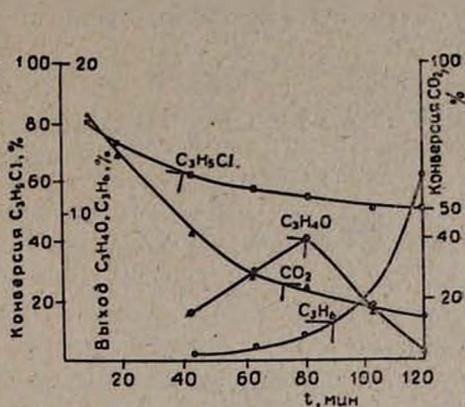


Рис. 3. Превращение аллилхлорида и накопление продуктов реакции в зависимости от времени эксперимента; 1 — конверсия C_3H_5Cl , 2 — CO_2 , 3 — C_3H_4O , 4 — C_3H_6 на катализаторе MnO_2 .

Как видно из рисунков, в начальный момент времени основными продуктами взаимодействия C_3H_5Cl с ZnO и MnO_2 являются CO_2 и H_2O , затем количество CO_2 уменьшается. Появляются продукты парциального окисления C_3H_5Cl : диаллил, аллен, пропилен. Имеет место частичное восстановление катализатора.

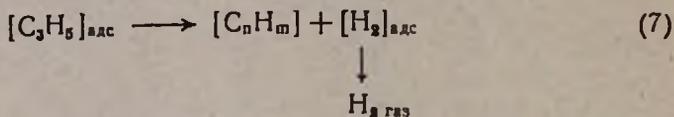
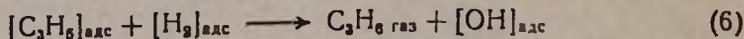
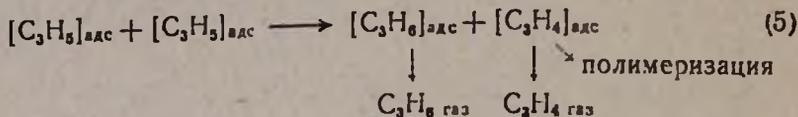
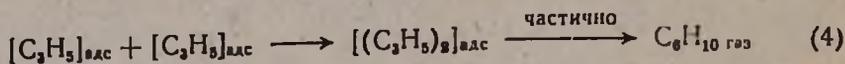
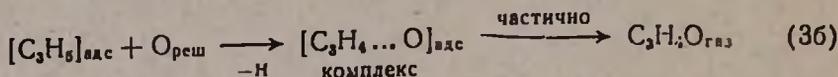
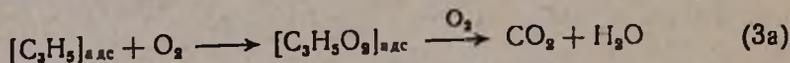
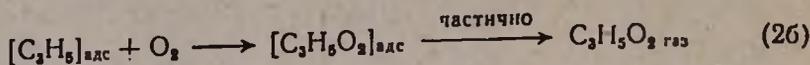
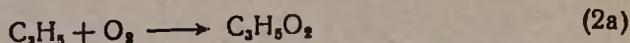
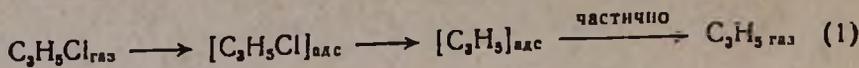
На поверхности катализаторов образуются углеродсодержащие соединения, и баланс не сводится.

Помещение ампулы с измельченным, отработанным катализатором ZnO в резонатор ЭПР спектрометра позволило зарегистрировать спектр ЭПР углерода. Исследование отработанного MnO_2 методом ЭПР показало наличие ионов Mn^{+2} как в окружении карбоксилат-ионов (сн-глет), так и в хлоридном окружении (секстет).

Таким образом, проведенное исследование показало, что при взаимодействии аллилхлорида с поверхностью оксидных катализаторов в системах, содержащих небольшие ($\geq 0,5$ об. %) количества кислорода, происходит изменение состояния поверхности катализаторов, приводящее к изменению состава продуктов: уменьшается количество CO_2 , появляются продукты диспропорционирования, рекомбинации и уплотнения.

Обсуждение результатов

При взаимодействии аллилхлорида с катализаторами возможны следующие превращения образовавшегося аллила, приведенные в схеме, которая не претендует на описание детального механизма.



На свежей поверхности изученных оксидных катализаторов и при их частичном восстановлении хлористый аллил адсорбируется на поверхности и превращается в аллил, который в присутствии кислорода образует аллилперекисный радикал (1 и 2). Однако при большом избытке кислорода на MoO_3/MgO и MnO_2 аллилперекисных радикалов не обнаружено, а в продуктах найден только CO_2 , т. е. скорость стадии (3a) наибольшая.

Аллильный радикал способен на поверхности катализатора образовать с ионом металла π -аллильный комплекс, который реагирует с кислородом решетки, образуя акролеиноподобный комплекс и далее акролеин (3б). Этот путь превращения хорошо изучен [1].

На всех катализаторах протекают стадии (3—7), в которых адсорбированный аллил либо димеризуется в диаллил, либо происходит диспропорционирование с образованием пропилена и аллена.

Однако, если бы не было другого пути образования пропилена, выход пропилена и аллена должен был бы быть соизмеримым. На опыте же выход пропилена значительно превышает количество образовавшегося аллена. Возможно, что на катализаторе протекает реакция гидрирования аллила водородом (6), выделяющимся при зауглероживании поверхности катализатора, тем более, что при взаимодействии аллилхлорида с частично восстановленной окисью цинка наблюдается выделение водорода в газовую фазу (7), либо образующийся по стадии (5) аллен полимеризуется.

Таким образом, впервые при низких температурах и атмосферном давлении экспериментально установлено образование аллильных радикалов на поверхности MoO_3 на MgO , ZnO и частично восстановленном

MnO_2 , а в присутствии кислорода в газовой фазе обнаружен аллилперекисный радикал. В окисленном состоянии (3а) на поверхности катализатора эти радикалы погибают при температуре катализа.

Сопоставление результатов по превращению аллилхлорида с данными по взаимодействию аллилперекисных радикалов с MnO_2 показывает, что образование кислородсодержащих соединений, вероятно, протекает по гетерогенному механизму.

Как следует из наших данных, при взаимодействии аллилхлорида с ZnO радикалы обнаружены в смеси как бедной, так и богатой кислородом. Данные же по изучению гибели радикалов на этой поверхности свидетельствуют о том, что на этой поверхности ни аллильные, ни аллилперекисные радикалы не гибнут, вплоть до $573^\circ K$.

Это еще раз подтверждает то, что радикалы легко десорбируют с поверхности ZnO .

Восстановление катализаторов окисления способствует образованию аллилперекисных радикалов, которые частично вылетают в объем, а адсорбированный аллил превращается в димеры, продукты диспропорционирования и гидрирования.

Эти данные подтверждают результаты исследования [6], в котором масс-спектрометрическим методом при более высоких температурах были обнаружены радикалы в объеме в присутствии восстановленной формы марганца и в отсутствие их над MnO_2 . Проведенные исследования показывают, что разнообразные реакции превращения аллилхлорида на окисных системах протекают по гетерогенно-гомогенному механизму.

ԱԼԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ, Կ. Գ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ, Թ. Ա. ԴԱՐԻԲԻԱՆ,
Լ. Յա. ՄԱՐԳՈԼԻՍ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ

Մթնոլորտային ճնշման տակ հոսքային պայմաններում և $663^\circ K$ -ում թղթվածնով հարուստ և աղքատ խառնուրդով ուսումնասիրված է ալիլքլորիդի փոխազդեցությունը մի քանի օքսիդային կատալիզատորների հետ 3% MoO_3/MgO , ZnO և MnO_2 : Քննարկված են վերջանյութերի առաջացման հնարավոր ճանապարհները: Միաժամանակ ուսումնասիրված է ալիլ- և ալիլպերօքսիդային ռադիկալների փոխազդեցությունը $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$, ZnO , MoO_3 և MnO_2 կատալիզատորների հետ:

INTERACTION OF ALLYL CHLORIDE AND RADICALS WITH SOME OXIDE CATALYSTS

A. A. MURADIAN, K. G. GAZARIAN, T. A. GARIBIAN,
L. Ya. MARGOLIS and A. B. NALBANDIAN

The interaction of allyl chloride with certain oxide catalysts (3% MoO_3/MgO , ZnO and MnO_2) in oxygen-rich and oxygen-depleted mixtures has been studied at atmospheric pressure and $663^\circ K$ in a flow system. The possible routes of final product formation have been dis-

cussed. A partial regeneration of the catalysts leading to the formation of partial oxidation products has been observed in oxygen-depleted mixtures. Allyl peroxide radicals have been detected in the gas phase by an ESR technique.

The interaction of allyl and allyl peroxide radicals with $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$, ZnO , MoO_3 and MnO_2 catalysts has been studied as well.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Марголис, Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах, Изд. «Химия», 1977.
2. В. Grzybowska, J. Haber, J. Janas, J. Cat., 49, 150 (1977).
3. А. А. Davydov, А. А. Yefremov, V. G. Mikhailchenko, K. D. Sokolowski, J. Cat., 58, 1 (1979).
4. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
5. А. М. Мурадян, К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 35, 177 (1981).
6. J. Novakova, Z. Doljek, J. Cat., 37, 540 (1975).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, 14—20 (1983 г.)

УДК 541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ОТК МАКСИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Методом ЭПР изучено окисление пропионового альдегида в интервале 623—833°K в проточных условиях при атмосферном давлении в пирексовом реакторе, обработанном борной кислотой. Сделано заключение, что явление ОТК обусловлено конкурентной реакцией распада радикала $\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}$ и его взаимодействия с кислородом.

Рис. 4, библиографические ссылки 14.

Проблеме отрицательного температурного коэффициента (ОТК) максимальной скорости реакции посвящены многочисленные исследования и монографии [1—3]. Дано множество объяснений. Преимущественно все авторы приходят к выводу, что явление ОТК связано с растущей нестабильностью критического промежуточного продукта с увеличением температуры. Вопрос заключается в том, какова природа этого продукта.

С нашей точки зрения в настоящее время следует упомянуть объяснение, предложенное в работе [4]. На примере окисления пропана показано предположение, что явление ОТК обусловлено конкурентной реакцией распада радикалов типа RO_2 , RO , CH_3CO_2 , CH_3CO и взаимодействия радикалов RO_2 и CH_3CO_2 с ацетальдегидом и углеводородом, со-