

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ИНИЦИИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРОМ ГОМОГЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ ДИАЛЛИЛА

А. А. МУРАДЯН, Т. А. ГАРИБЯН, К. Г. ГАЗАРЯН и А. Б. НАЛЕАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 II 1984

В работе [1] было проведено кинетическое исследование окисления пропилена на ZnO при атмосферном давлении, в температурном интервале 753—833 К. Методом вымораживания и накопления радикалов ЭПР спектрометром в этой системе были обнаружены аллильные радикалы, выходящие с поверхности катализатора в газовую фазу, и изучены закономерности их накопления.

В работе [2] было изучено окисление пропилена на ряде оксидных катализаторов. Использовались различные типы реакторов с целью определения природы и важности гомогенной составляющей реакции, возникающей в свободном объеме над катализатором. Выявлено наличие инициированных поверхностью гомогенных реакций, приводящих к повышению конверсии пропилена и образованию окиси пропилена, в частности, при окислении на $Bi-Mo$ катализаторе.

В настоящей работе представлено прямое доказательство наличия инициированной поверхностью ZnO гомогенной реакции образования диаллила из аллильных радикалов.

Условия эксперимента, характеристика катализатора и анализ продуктов реакции описаны в работе [1]. В табл. 1 приводятся данные, полученные при 833 К в ходе окисления пропилена в пустом реакторе ($V=9 \text{ см}^3$) и реакторе, полностью заполненном стеклянной насадкой.

Как видно из табл. 1, в реакторе, заполненном насадкой, резко падает превращение пропилена, отсутствуют перекисные радикалы и окись пропилена, образующаяся при гомогенном окислении пропилена. Полученные результаты еще раз показывают, что образование окиси пропилена протекает гомогенно.

Следующая серия экспериментов проводилась при той же температуре (833 К) в реакторе, часть которого ($V=4 \text{ см}^3$) заполнялась насадкой, небольшая часть ($V=0,3 \text{ см}^3$) — катализатором (0,25 г), а остальная часть ($V=4,7 \text{ см}^3$), над катализатором, служила свободным объемом. Пробоотборник для хроматографического анализа продуктов и капилляр, через который отбиралась часть потока, поступающая на систему вымораживания радикалов, были собраны таким образом, чтобы их можно было передвигать и тем самым следить за продуктами реакции как в непосредственной близости от катализатора, так и на любом заданном расстоянии от него. Полученные результаты приводятся в табл. 2.

Таблица 1

Окисление пропилена в пустом ($V_p = 9 \text{ см}^3$) и заполненном кварцевой насадкой реакторах при $T_p = 833 \text{ K}$, времени контакта $0,18 \text{ с}$;
 состав смеси: $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 7$; концентрация C_3H_6 в исходной смеси $10 \text{ об. } \%$

Реактор	Конверсия C_3H_6 , %	Концентрация продуктов, об. %										
		CO_2	CO	H_2	CH_4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	C_2H_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC} \text{---} \text{CHCH}_3 \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	CH_3OH	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	RO_2 отн. ед.
Пустой	56,0	1,4	7,8	0,38	1,1	0,014	0,25	2,2	0,12	0,45	0,17	56
Заполненный насадкой	7,5	0,3	1,1	0,027	—	0,0058	0,01	0,32	—	0,11	0,02	—

Как видно из табл. 2, с увеличением расстояния от 0,05 до 1,1 см интенсивность спектра ЭПР перекисных радикалов падает почти в 4 раза, при этом концентрация диаллила увеличивается в 1,7 раза.

Таблица 2

Влияние изменения свободного объема за катализатором (ZnO) на процесс окисления пропилена при $T_p = 833$ К, состав исходной смеси: $C_3H_6 : O_2 : N_2 = 1 : 2 : 7$

Конверсия C_3H_6 , %	Концентрация продуктов, об. %						Расстояние капилляра и пробоотборника от катализатора, см
	$(C_3H_5)_2$	C_8H_8	CO	H_2	CO_2	RO_2 отн. ед.	
32,3	0,0047	0,06	1,5	1,3	7,8	80	0,05
82,36	0,008	0,06	1,5	1,3	7,8	21	1,1

В узле вымораживания фиксируются перекисные радикалы, которые образуются из аллильных радикалов в холодных частях за зоной реакции.

В зоне реакции перекисные радикалы отсутствуют, поскольку при температуре 833 К равновесие $R + O_2 \rightarrow RO_2$ сильно смещено влево [3—5]. Наличие в свободном объеме диаллила, концентрация которого растет с уменьшением концентрации аллильных радикалов при удалении пробоотборников от поверхности катализатора, говорит об их гомогенной рекомбинации.

Обнаружение окиси пропилена при гомогенном окислении пропилена в первой серии опытов, по-видимому, можно связать с взаимодействием различных алкилперекисных радикалов, образующихся в ходе доокисления промежуточных продуктов, с непрореагировавшим пропиленом [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Мурадян, К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 26, 111 (1983).
2. D. Chellian, G. W. Keulks, J. Catal., 24, 3, 529 (1972).
3. C. A. Morgan, M. J. Pilling, J. Tulloch, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2, 78, 1323 (1982).
4. R. P. Ratz, K. D. Bayes, J. Phys. Chem., 85, 1622 (1981).
5. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 87, 972 (1965).