Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 343—349 (1985 г.)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51 : 541.128 : 541.183

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН МЕТАНА С ПОВЕРХНОСТНЫМИ —OD ГРУППАМИ ПЛАТИН-АЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Т. М. ДАНГЯН, Р. К. АЛИЕВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VIII 1984

Показано, что на Pt/Al_2O_3, в отличие от Al_2O_3, в зависимости от температуры вакуумирования сбразца может наблюдаться не только последовательный, но и множественный дейтерообмен CH_4 с —OD группами носителя. При давлении метана, равном 10^{-2} *тор*, измеримая скорость реакции в случае Pt/Al_2O_3 достигается при 70°, тогда как на чистой Al_2O_3—при 200°.

Предположено, что в механизме дейтерообмена на Pt/Al_2O_3 существенную роль играет спилловер водорода.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 11.

Реакции изотопного обмена углеводородов на поверхности гетерогенных катализаторов являются одним из информативных методов изучения механизма гетерогенных каталитических процессов [1, 2].

Гетерогенный изотопный обмен чаще всего проводится в трех вариантах—между углеводородом и дейтерием [3], простыми и их дейтерозамещенными углеводородами [4] и, наконец, в случае окисных катализаторов между углеводородом и поверхностными гидроксильными группами [4, 5].

Изотопный обмен метана с поверхностными дейтероксильными группами намного быстрее протекает на окиси алюминия, чем на поверхности алюмосиликатных катализаторов [4]. В работе [5] для выяснения роли различных —OH групп в превращениях углеводородов на платин-алюминиевых катализаторах методом ИК спектроскопии изучен обмен между CD_4 и поверхностными гидроксильными группами окиси алюминия. Нанесение Pt как на Al_2O_3, так и на SiO_2 приводит к тому, что обмен между D_2 и поверхностными гидроксильными группами наблюдается при более низких температурах [6]. Можно предположить, что и в случае дейтерообмена CH_4 с поверхностными —OD группами нанесение Pt на поверхность окиси алюминия приведет к изменению кинетики и механизма реакции, что и явилось целью представленной работы.

Экспериментальная часть

Образец 0,3% $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ готовили пропиткой окиси алюминия ($S_{уд.}=170$ *м²/г*) платинохлористоводородной кислотой и затем сушили при 120° в токе воздуха в течение 2 *ч* с последующим восстановлением в токе водорода в течение 2 *ч* при 350° и прогревом в вакууме при 550°. Дейтерирование гидроксильных групп образцов окиси алюминия и пла-

тин-алюминиевого катализатора (навески по 0,2 *г*) проводили при 100° многократным обменом с парами тяжелой воды, после чего образцы вакуумировали при различных температурах до давления 10^{-4} *тор*.

Реакция обмена изучалась на высоковакуумной установке с предельным разрежением $1 \cdot 10^{-7}$ *тор*. Продукты реакции анализировались омегатронным масс-спектрометром ИПДО-2А. Обмен проводили в статическом реакторе, откуда с помощью диффузионного и молекулярно-ситового насосов через вентиль-дозатор и датчик масс-спектрометра при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ *тор* непрерывно откачивалась небольшая часть реакционной смеси. Изучение кинетики проводилось при давлении метана в реакторе 10^{-2} *тор*. Реакционный объем составлял 0,725 *л*.

Результаты экспериментов

В предварительных опытах была изучена кинетика обмена CH_4 с поверхностными—OD группами чистой γ-Al_2O_3. После дейтерирования поверхности образец откачивался при 550° в вакууме 10^{-4} *тор* в течение одного часа. Реакция обмена начинала идти с заметной скоростью с 200°. При давлении метана 1 *тор* и температуре 340° была определена концентрация поверхностных —OD групп, способных к дейтерообмену. По сумме атомов дейтерия, заместивших атомы водорода в метане, она равнялась $1{,}9 \cdot 10^{14}$ OD/*см*^{2}. Это значение близко к полученному в работе [7]. При давлении метана 10^{-2} *тор* количество поверхностных —OD групп взятой навески более чем в 100 раз превышало число молекул CH_4 в реакторе, что позволяло при изучении кинетики пренебречь изменением концентраций дейтероксильных групп вплоть до самых глубоких превращений.

На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования метана и образования его изотопов при 340°. Как видно из этого рисунка, обмен происходит путем последовательного замещения атомов водорода в молекуле метана дейтерием. Порядок реакции, определенный из зависимости начальной скорости расходования метана от его давления, оказался равным $\approx 0{,}9$.

Скорость обмена зависит от температуры предварительного вакуумирования образца после дейтерирования поверхности. Она имеет максимальное значение при 550°, а заметный обмен начинается при обработке выше 400°. Характер обмена (последовательный) остается неизменным при варьировании как температуры предварительной обработки, так и температуры самой реакции.

На платин-алюминиевом катализаторе реакция обмена, при прочих одинаковых условиях, протекает при более низких температурах. Она идет с заметной скоростью, начиная с 70°. Это на 130° ниже по сравнению с наблюдаемой в случае чистой окиси алюминия. После высокотемпературной вакуумной обработки (550°) характер реакции остается таким же, как и в случае чистой окиси алюминия—т. е. на поверхности наблюдается последовательный обмен. Однако картина обмена меняется, если катализатор после дейтерирования вакуумировать

при более низких температурах. Оказалось, что после такой обработки наряду с последовательным

$$CH_4 \longrightarrow CH_3D \longrightarrow CH_2D_2 \longrightarrow CHD_3 \longrightarrow CD_4$$

наблюдается множественный

$$CH_4 \nearrow CH_2D_2 \quad CH_4 \searrow CHD_3$$

и полный обмен

$$CH_4 \longrightarrow CD_4$$

По результатам экспериментов можно выделить две температурные области предварительной вакуумной обработки: низкотемпературную—150—230° и высокотемпературную—250—550°. После низкотемпературного вакуумирования образца наблюдаются все три вида обмена (рис. 2). В этой области обработки характер обмена не зависит от температуры вакуумирования, однако зависит от температуры реакции и при ее повышении сдвигается в сторону множественного и полного обмена (табл. 1). В высокотемпературной области вклад множественного и полного обмена с повышением температуры обработки уменьшается и при вакуумировании выше 370° на поверхности происходит только последовательный обмен (табл. 2).

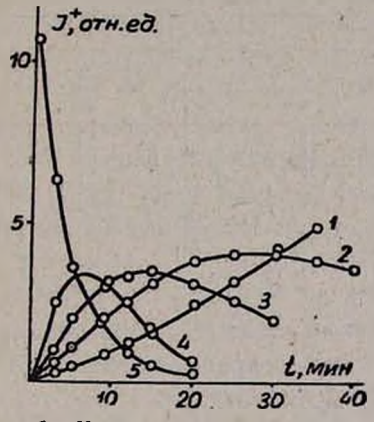

Рис. 1. Кинетика реакции дейтерообмена метана на γ-Al_2O_3 при T=340°C: 1 — CD_4, 2 — CHD_3, 3 — CH_2D_2, 4 — CH_3D, 5 — CH_4.

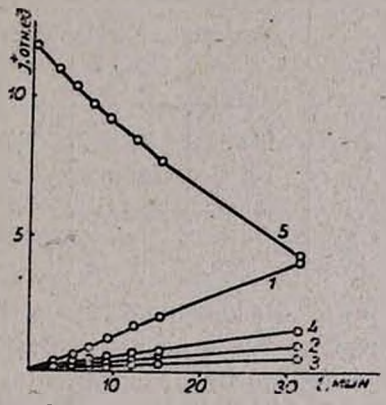

Рис. 2. Кинетика реакции дейтерообмена на 0,3% Pt/γ-Al_2O_3 при 110°C. Вакуумная обработка при 200°C. Обозначения кривых как и на рис. 1.

Кроме того, был выявлен ряд других отличий по отношению к дейтерообмену между окисью алюминия и платин-алюминиевым катализатором. Для последнего интересным оказалось наличие «периода индукции». Из рис. 3 видно, что сразу после обработки тяжелой водой и вакуумирования образца с напуском первой порции метана скорость обмена вначале растет, т. е. происходит активация катализатора. После откачки и повторного напуска метана «период индукции» не наблюдается.

После проведения реакции при 110° и последующей откачки реакционной смеси в реактор при этой же температуре было напущено небольшое количество D_2. При этом было обнаружено мгновенное выделение в газовую фазу CD_4, что говорит о наличии способных к гидрированию атомов углерода на поверхности платиновых кластеров.

Таблица 1

Влияние температуры реакции на распределение изотопов метана после низкотемпературной вакуумной обработки при конверсии метана ≈14% (распределение пересчитано на 100 единиц концентрации изотопа CH_3D)

CH_nD_{4-n}	T, °C				
	200	175	150	117	77
CH_3D	100	100	100	100	100
CH_2D_2	56,2	45,2	35,1	40	48,5
CH_3D	175	134	70,2	80	50
CD_4	631	480	272	224	50

Таблица 2

Влияние термической вакуумной обработки на распределение изотопов метана (температура реакции 110°, распределение пересчитано на 100 единиц концентрации изотопа CH_3D, конверсия метана ≈25%)

CH_nD_{4-n}	T, °C						
	220	245	270	295	320	345	370
CH_3D	100	100	100	100	100	100	100
CH_2D_2	44,5	56,5	86,7	78,5	47,8	28,2	25,2
CHD_3	61	94	87	47,4	15,9	3,4	2,2
CD_4	218	160	49,6	7,5	—	—	—

В целом реакция обмена на платин-алюминиевом катализаторе имеет хорошую воспроизводимость, однако при определенных условиях можно наблюдать обратимое отравление катализатора.

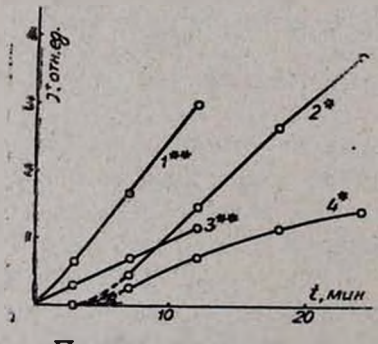

Рис. 3. Зависимость образования дейтероизотопов CH_4 и CH_3D от времени при T=110°C; * — первый напуск CH_4, ** — второй напуск CH_4. 1, 2 — CD_4, 3, 4 — CH_3D.

После предварительной низкотемпературной обработки при 200° и проведения реакции при 110° реактор был вновь откачан при 200°. При повторном напуске метана при 110° оказалось, что скорость обмена

уменьшилась примерно в 7 раз. Активность катализатора восстанавливается после обработки парами тяжелой воды.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных, нанесение платины на поверхность окиси алюминия приводит к изменению картины дейтерообмена метана с поверхностными —OD группами. На Pt/Al_2O_3 по сравнению с Al_2O_3 происходит понижение температуры реакции. На первом из этих катализаторов после предварительной низкотемпературной обработки реакция смещается в сторону множественного и полного обмена, в то время как после подобной обработки чистой окиси алюминия реакция вообще не имеет места.

Наличие «периода индукции» при обмене на Pt/Al_2O_3 и обнаружение на поверхности атомарно-дисперсного углерода позволяет предположить, что последний активирует поверхность платиновых кластеров. Аналогичный результат был получен и в работе [8] по гидрированию этилена. Тот факт, что вакуумная обработка при более высокой температуре «карбидизированного» катализатора приводит к снижению активности, можно объяснить, предположив наличие миграции атомов углерода и их агрегацией или обратимым изменением структуры поверхности металла в присутствии углерода [9].

Понижение температуры реакции и наличие множественного и полного обмена на платин-алюминиевом катализаторе можно было бы объяснить, предположив, что на платине после дейтерообмена с тяжелой водой остаются собственные дейтероксильные группы, которые очень активны. Однако расчеты показывают, что во взятой навеске (0,2 *г*) катализатора существуют $\sim 5{,}10^{15}$ атомов платины, в то время как в образовании дейтероизотопов метана при давлении 1 *тор* во множественном обмене участвуют свыше 10^{19} атомов дейтерия, откуда видно, что не —OD группы на платине обеспечивают множественный или полный обмен. Данный расчет одновременно указывает и на то, что —OD группы, расположенные на границе металла с носителем, также не могут обеспечить столь высокой степени обмена. Отсюда следует, что механизм обмена должен включать в себя миграцию водорода по поверхности катализатора. Таким процессом, по-видимому, является спилловер активного водорода, образующегося при диссоциации метана на поверхности платиновых кластеров, и его обмен с поверхностными дейтероксильными группами. Для протекания реакции, очевидно, требуется возврат дейтерия на поверхность металла.

Отсутствие в литературе достоверных данных о природе спилловера [10] не дает возможности четко представить картину миграции водорода и механизм реакции обмена. Данные табл. 2, из которых видно, что с повышением температуры реакции преобладает полный обмен, можно объяснить как увеличением скорости распада метана на поверхности, так и увеличением скорости миграции и обмена водорода.

В области высокотемпературной обработки с повышением температуры вакуумирования наблюдается тенденция к последовательному

обмену (табл. 2), что может быть связано с дегидратацией поверхности. Имеющиеся в литературе данные не исключают возможности объяснения такого смещения изменением поверхностной структуры самого металла [11].

В области низкотемпературной обработки соотношение дейтероизотопов метана не зависит от температуры вакуумирования, а наблюдаемые изменения каталитической активности, как указывалось выше, определяются структурой и составом поверхности частиц нанесенного металла.

ՄԵԹԱՆԻ ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒՄԸ ՊԼԱՏԻՆ–ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ —OD ԽՄԲԵՐԻ ՀԵՏ

Տ. Մ. ԴԱՆՂՅԱՆ, Ռ. Կ. ԱԼԻԵՎ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ Pt/Al_2O_3*-ի վրա, ի տարբերություն* Al_2O_3*-ի, կախված չերմաստիճանից դիտվում է դեյտերիումի ոչ միայն հաջորդական, այլև բազմակի փոխանակում* CH_4*-ի և կրիչի—OD խմբերի միջև։*

Մեթանի 10^{-2} *տոր ճնշման դեպքում* Pt/Al_2O_3*-ի վրա ռեակցիայի արագությունը չափելի է դառնում սկսած 70°-ից, այն ժամանակ, երբ* Al_2O_3*-ի վրա՝ 200°-ից։ Ենթադրվում է, որ* Pt/Al_2O_3*-ի վրա դեյտերիումի փոխանակման մեխանիզմում զգալի դեր է խաղում ջրածնի սպիլովեր էֆեկտը։

ISOTOPIC EXCHANGE OF METHANE BY OD GROUPS ON PLATINUM-ALUMINA CATALYST SURFACES

T. M. DANGHIAN, R. A. ALIEV and K. B. NALBANDYAN

It has been shown that contrary to Al_2O_3 surfaces not only subsequent, but also multiple deuterium exchange is observed between methane and —OD groups of the carrier on Pt/Al_2O_3 surfaces depending on the vacuum temperature treatment of the sample. In the case of methane pressures of 10^{-2} torr the reaction rate becomes measurable on Pt/Al_2O_3 surfaces when a temperature of 70°C has been reached, while on those of Al_2O_3 the same rate is reached at 200°C. The hydrogen spillover is supposed to play a significant role in the deuterium exchange mechanism on Pt/Al_2O_3.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. З. Рогинский,* Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд. АН СССР, М., 1956.
2. *C. Kemball,* Advan. Catal., 11, 223 (1959).
3. *Ч. Кембал,* с сб. «Основы предвидения каталитического действия», Изд. «Наука», М., т. 2, 1970.
4. *J. G. Larson, W. K. Hall,* J. Phys. Chem., 69, 3080 (1965).
5. *В. Н. Гаевский, А. К. Поталович, Л. И Лафер, В. И. Якерсон,* Изв. АН СССР, ХН, 2, 275 (1984).
6. *P. Mukherji, K. Gadgil, R. D. Gonzalez,* J. Indian Chem. Soc., 55, 943 (1978).

7. *W. K. Hall, H. P. Leftin, F. J. Cheselsce, D. E. O'Reily*, J. Catal., 2, 506 (1963).
8. *S. J. Tomson, J. L. Wishlode*, Trans. Faraday Soc., 58, 1170 (1962).
9. *D. W. Blakely. G. A. Somorjal*, Surface Sci., 65, 419 (1977).
10. *Х. М. Миначев, Р. В. Дмитриев, А. Н. Детюк, К. Г. Штейнберг, Г. А. Бремер*, Изв. АН СССР, ХН, 12, 2682 (1978).
11. *J. R. Anderson, R. J. McDonald*, J. Catal., 13, 345 (1969).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 349—355 (1985 г.)

УДК 543.42+543.123.23

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ХЛОРОФОРМА С ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДАМИ

Ш. А. МАРКАРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и В. С. ДАВТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 X 1984

Методами ЯМР-^{1}H и ИКС изучено комплексообразование хлороформа с диметил-, диэтил- и дибутилсульфоксидами. С помощью количественной обработки данных ЯМР рассчитаны термодинамические параметры 1 : 1 комплексов R_2SO---$HCCl_3$ в тетрахлоруглероде. В ИК спектрах образование комплексов приводит к усилению интенсивности и смещению полосы SO колебания в сторону низких частот.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 14.

Протоноакцепторные свойства сульфоксидов, изученные спектральными методами, проявляются в образовании водородной связи сульфоксидной группы с водой, аминами, фенолами и кислотами. Перечисленные выше молекулы протонодоноров способны сами образовывать межмолекулярные водородные связи. Это обстоятельство требует более точного выбора концентрационного интервала для расчета термодинамических характеристик комплексов 1 : 1 (S=O - - - HX) в нейтральных растворителях.

Выбор хлороформа в качестве протонодонора для определения протоноакцепторной способности сульфоксидов выгоден именно тем, что он слабо самоассоциирован. В этом смысле хлороформ является удобным модельным протонодонором для изучения электронодонорных свойств оснований методом водородных связей [1]. Согласно данным ЯМР-^{1}H, уже при концентрации меньше 0,1 М химический сдвиг протона хлороформа в нейтральном растворителе (δ_{CHCl_3}) остается практически неизменным [2, 3]. В работах [1, 2, 4] методами ЯМР-^{1}H и ИКС было изучено комплексообразование хлороформа с большим числом органических оснований. В данном сообщении с помощью методов ЯМР-^{1}H и ИКС изучено комплексообразование диалкил(диметил-, диэтил-, дибутил-)сульфоксидов с хлороформом и сделано сравнение их основности в этом ряду.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР-^{1}H записаны на спектрометре «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B» (60 *МГц*). Часть спектров снята на спектрометре «TESLA