

5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
6. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. — Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Мн., Наука и техника, 1975.
7. Опейда Н. А. — Совместное окисление алкилароматических углеводородов и их производных в жидкой фазе: Дисс. на соиск. уч. ст. д-ра хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982.
8. Налбандян А. Б., Мантяшян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975.
9. Семенов Н. Н. — О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958.
10. Howard J. A., Furimsky E. — Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3738.
11. Багдасарян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966.
12. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, с. 1377.
13. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 259, с. 1143.
14. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, с. 1107.
15. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, с. 945.
16. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 473.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 43—50 (1988 г.)

УДК 541.128.13+547.21

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ZnO и ZnO, ПРОМОТИРОВАННОМ НАТРИЕМ ПРИ ОКИСЛЕНИИ C₁—C₃ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. А. МУРАДЯН, А. Т. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

На уровне свободных радикалов изучено взаимодействие C₁—C₃ углеводородов с ZnO и 10% Na₂O/ZnO в интервале температур 653 ÷ 948 К, при P = 13,3 Па и составе смеси O₂ : 50RH : 250 He. Предложена гетерогенно-гомогенная схема окислительной конденсации метана.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 13.

Переработка низших парафинов (C₁H₄, C₂H₆, C₃H₈) и олефинов (C₂H₄ и C₃H₆) с целью удлинения углеводородного скелета имеет серьезное научное и прикладное значение.

Практическое осуществление реакции окислительной конденсации углеводородов возможно при условии активации углеводородов с образованием радикалов, которые могут свободно рекомбинировать на поверхности катализатора или в объеме. Обнаружение свободных радикалов и установление их роли в процессе окислительной конденсации углеводородов может помочь в выборе оптимальных условий и создании эффективных катализаторов этого процесса.

Ранее [1] нами было показано, что аллильные и аллилпероксидные радикалы не взаимодействуют с восстановленными катализатора-

ми ZnO и MnO_2 , а в процессе окисления C_3H_5Cl в смеси, бедной кислородом (0,2 об. % C_3H_5Cl , 0,15 об. % O_2 и 99,65 об. % He), по мере восстановления этих катализаторов в продуктах обнаруживались диаллил, аллен и пропилен. В работе [2] приведено прямое доказательство наличия инициированного катализатором гомогенного образования диаллила. Это свидетельствует о протекании реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов как на поверхности катализатора, так и в объеме. Обнаружены радикалы и показано их участие в процессе окислительной конденсации метана на K_2O , нанесенном на Al_2O_3 .

В настоящей работе ставилась цель изучить возможность образования радикалов при взаимодействии ряда углеводородов (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8) с восстановленной поверхностью ZnO и ZnO , промотированном натрием.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента описана в [3, 4]. Реагирующая смесь углеводорода с кислородом, разбавленная гелием в соотношении $O_2 : 50 RH : 250 He$, приготовленная в колбах, при давлении 13,3 Па направлялась в кварцевый реактор ($l=4$ см, $d=0,8$ см). Весь объем реактора заполнялся смесью кварцевой насадки и исследуемого таблетированного катализатора. Для этой смеси использовался объем катализатора $V_k=1$ см³. За состоянием катализаторов следили методом ЭПР и с помощью рентгенофазового анализа. Катализатор 10% Na_2O/ZnO готовили пропиткой ZnO («ч. д. а.») раствором Na_2CO_3 («ч. д. а.»), сушили при 373 К, после чего прокаливали при 1043 К на воздухе в течение 8 ч. Перед каждым новым экспериментом исследуемый катализатор обрабатывали в атмосфере кислорода в течение 1 ч при 873 К и затем вакуумировали в течение того же времени при той же температуре. После этого проводилось частичное восстановление катализатора в потоке углеводорода при 823 К в течение 1 ч.

Предварительными опытами было показано, что в отсутствие катализатора в реакторе, полностью заполненном кварцевой насадкой, до 913 К при подаче исследуемой смеси не наблюдается образования радикалов.

В табл. 1 дается сравнительная картина образования радикалов при взаимодействии CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 с ZnO (КТ 1) и 10% Na_2O/ZnO (КТ 2) в интервале 723–948 К при $P=13,3$ Па. Как видно из таблицы, при взаимодействии CH_4 с КТ 2 образование радикалов начинается при $T=753$ и 843 К, относительное количество десорбирующихся радикалов в 3 раза выше, чем в случае КТ 1. В узле вымораживания в обоих случаях накапливаются метилпероксидные радикалы (рис. а) с $g_{\parallel} = 2,0268$ и $g_{\perp} = 2,003$. Из табл. 1 видно также, что дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению генерации радикалов КТ 2 и полному прекращению их генерации КТ 1 при 948 К. Последнее сопровождается выносом металлического цинка с поверхности катализатора.

Из температурной зависимости накопления радикалов в интервале температур 813÷878 К определена эффективная энергия активации образования радикалов $E_{\text{акт}} = 63 \text{ кДж/моль}$ в процессе взаимодействия CH_4 с изученными катализаторами.

Таблица 1

Относительная интенсивность сигнала ЭПР радикалов, образующихся при взаимодействии CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 с ZnO и 10% $\text{Na}_2\text{O/ZnO}$ в интервале 723÷943 К при $P = 13,3 \text{ Па}$ за 10 мин накопления

RH	ZnO RO ₂ , отн. ед.	10% Na ₂ O/ZnO RO ₂ , отн. ед.	T, К	RO ₂
CH_4	следы	20	753	CH_3O_2
CH_4	11	54	803	CH_3O_2
CH_4	19	66	823	CH_3O_2
CH_4	27	81	843	CH_3O_2
CH_4	33	96	881	CH_3O_2
CH_4	40	82	913	CH_3O_2
CH_4	—	52	948	CH_3O_2
C_2H_6	—	30	723	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	4	105	813	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	8	120	833	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	10	130	873	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	—	135	883	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_6	—	152	913	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
C_2H_4	следы	20	813	CH_3O_2
C_2H_4	8	25	843	CH_3O_2
C_2H_4	10	30	873	CH_3O_2
C_2H_4	—	—	883	CH_3O_2

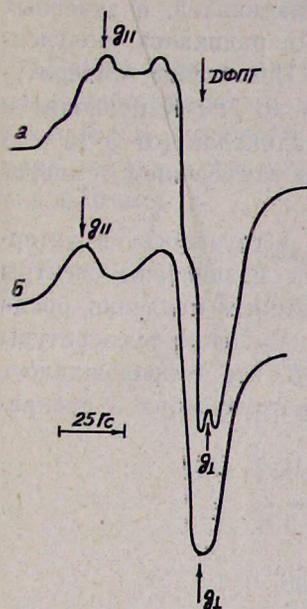


Рис. Спектр ЭПР: а) метилпероксидного, б) этилпероксидного радикалов, полученных в узле вымораживания при 77 К в ходе взаимодействия с КТ 2 метана и этана, соответственно. $T = 873 \text{ К}$, $P = 13,3 \text{ Па}$.

Образование этильных радикалов начинается при взаимодействии этана с частично восстановленным катализатором КТ 2 уже при 723 К. В узле вымораживания накапливаются этилпероксидные радикалы (рис. б) с $g_{||} = 2,0302$ и $g_{\perp} = 2,003$. Как видно из табл. 1, количество этилпероксидных радикалов с повышением температуры до 913 К в случае КТ 2 непрерывно растет. В случае же КТ 1 количество радикалов, зафиксированных в узле вымораживания, также растет до 873 К. Однако абсолютные количества их значительно ниже, чем в присутствии КТ 2 в идентичных условиях. Дальнейшее повышение температуры приводит к прекращению генерации радикалов КТ 1, коксованию его поверхности и вылету металлического цинка.

Меньше всего радикалов образуется на КТ 2 под воздействием этилена. В этом случае в узле вымораживания регистрируются спектры ЭПР метилпероксидных радикалов, количество которых медленно растет с ростом температуры. При $T > 873 \text{ К}$ наблюдается прекращение генерации радикалов КТ 1 и КТ 2, что сопровождается коксованием

поверхности этих катализаторов и выносом металлического цинка. Образование аллильных радикалов начинается при взаимодействии пропилена с восстановленным катализатором КТ 1 уже при 653 К. В узле вымораживания накапливаются аллилпероксидные радикалы, которые образуются в холодных частях, за зоной каталитической реакции [2]. Количество вымороженных аллилпероксидных радикалов, полученных при 653 К, равно количеству метилпероксидных радикалов, полученных при взаимодействии CH_4 с КТ 1 при 813 К. Повышение температуры взаимодействия пропилена с катализатором до 783 К приводит к медленному росту количества вымороженных радикалов (от $5 \cdot 10^{13}$ до $1,3 \cdot 10^{14}$ *част.*) и его уменьшению с дальнейшим увеличением температуры (873 К).

Взаимодействие C_3H_8 с катализатором КТ 1 изучалось в интервале температур 833–933 К. Были обнаружены и записаны спектры ЭПР пероксидных радикалов, концентрация которых медленно росла с ростом температуры до 873 К. Дальнейшее повышение температуры приводило к сильному коксованию поверхности, что сопровождалось выносом металлического цинка с поверхности катализатора и прекращением генерации радикалов.

Таблица 2

Количество вымороженных радикалов, полученных при взаимодействии углеводородов с КТ 1 при $P=13,3$ Па, $T=873$ К за 10 мин накопления

Углеводород	Количество радикалов, <i>част</i>
CH_4	$9,9 \cdot 10^{13}$
C_3H_6	$8 \cdot 10^{13}$
C_2H_6	$3,1 \cdot 10^{13}$
C_2H_4	$3,1 \cdot 10^{12}$
C_3H_8	$2,9 \cdot 10^{13}$

В табл. 2 показана сравнительная активность КТ 1 в генерации радикалов при его взаимодействии с изученными углеводородами. Как видим, наиболее интенсивно осуществляется генерация метильных и аллильных радикалов из CH_4 и C_3H_6 , соответственно. В процессе взаимодействия C_2H_4 , C_2H_6 и C_3H_8 с КТ 1 визуально наблюдается изменение его окраски. Прекращение подачи этих углеводородов и вакуумирование системы до 1,33 Па при той же температуре (873 К) приводило к десорбции радикалов с поверхности катализатора в объем и накоплению их в узле вымораживания в виде пероксидных радикалов, т. к. в системе были следы O_2 ($P=0,133$ Па). Количество десорбированных с поверхности КТ 1 радикалов во всех случаях было больше (для C_2H_4 в 2,5 раза) количества радикалов, полученных при взаимодействии углеводородов с этим катализатором за то же время. Следует отметить, что десорбция радикалов в случае прекращения подачи C_2H_4 начи-

нается с 823 К и растет с повышением температуры. При 283 К количество радикалов $2,8 \cdot 10^{13}$ част., а при 873 К— $5,4 \cdot 10^{14}$ част. за 10 мин накопления в узле вымораживания. Подобным же образом ведут себя C_2H_6 и C_3H_8 .

Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные по взаимодействию C_1 — C_2 углеводородов с КТ 1 и КТ 2 вместе с данными работ [6, 5] позволяют предложить механизм окислительной конденсации метана в присутствии этих катализаторов по гетерогенно-гомогенной схеме:

1. $[CH_1] + [O] \longrightarrow [CH_3] + [OH]$
2. $[CH_3] \longrightarrow CH_3^{\cdot}$
3. $CH_3^{\cdot} + O_2 \rightleftharpoons CH_3O_2^{\cdot}$
4. $[CH_3] + [CH_3] \longrightarrow [C_2H_6]$
5. $2CH_3^{\cdot} \rightleftharpoons C_2H_6$
6. $[C_2H_6] \longrightarrow [C_2H_5] + [H_2]$
7. $[C_2H_5] \longrightarrow [-C-C-] \xrightarrow{O_2} CO + CO_2$
8. $[C_2H_6] + [O] \longrightarrow C_2H_5^{\cdot} + [OH]$
9. $C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + H^{\cdot}$
10. $C_2H_5^{\cdot} + CH_4 \longrightarrow C_2H_6 + CH_3^{\cdot}$
11. $C_2H_5^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + CH_4$
12. $2C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$

Основной функцией катализаторов является генерация метильных радикалов, идущая по стадии (1). В качестве активных форм кислорода, способных генерировать радикалы, могут выступать O^- -центры КТ 1 [7], а в случае КТ 2 — дополнительно $Na^+ - O^-$ -центры [8, 9]. Так как все исследования проводились в идентичных условиях и количество кислорода в газовой фазе было во всех случаях мало и в 50 раз меньше, чем RH , то расхождения в количестве образовавшихся радикалов на КТ 1 и КТ 2 можно объяснить наличием на последнем катализаторе повышенной концентрации активных форм кислорода. Как видно из эксперимента, КТ 2 генерирует значительно большие количества радикалов, чем КТ 1. Этот факт может быть объяснен тем, что связь радикалов с катионом металла уменьшается с уменьшением заряда катиона [10], т. е. связь радикала с Na^+ меньше, чем с Zn^{+2} . Этим в свою очередь и объясняются большая активность и селективность КТ 2 в окислительной димеризации метана [5, 6].

Метильные радикалы частично десорбируют в объем (2) и с кислородом газовой фазы приводят к образованию метилпероксидных радикалов в холодных частях за зоной каталитического реактора (3), т. к. равновесие этой реакции при изученных температурах смещено влево.

На поверхности катализатора или в свободном объеме метильные радикалы могут приводить к образованию этана (4) и (5).

При взаимодействии этана и этилена с поверхностью КТ 1, как видно из табл. 1, в идентичных условиях в газовую фазу десорбирует одинаковое небольшое количество свободных радикалов. Это может свидетельствовать о быстром протекании дегидрирования этана на КТ 1 по реакции (6) с образованием этилена. Термическое превращение последнего через промежуточные соединения [11] или полимерные радикалы [12] приводит как к образованию CH_3 и CH_3O_2 радикалов [9], так и к коксованию поверхности и образованию оксидов углерода в присутствии кислорода газовой фазы (7). На изученных катализаторах окислительная конденсация этана не осуществляется, скорее всего, протекает реакция (8) с образованием этильных радикалов, которые хорошо десорбируют с поверхности КТ 2. Последние дегидрируют с большой скоростью в газовой фазе по реакции (9). Генерация этильных радикалов растет с температурой, поэтому в избытке метана с большой вероятностью может протекать также реакция (10). Образование этилена может осуществляться по стадиям (11, 12)..

Реакции (9—12), по-видимому, протекают в основном в объеме газовой фазы, т. к. (табл. 1) подача на катализаторы КТ 1 и КТ 2 этилена приводит к коксованию поверхности, выносу металлического цинка и прекращению генерации радикалов уже при 880 К. Эти данные свидетельствуют о том, что на КТ 2 генерация первичных этильных радикалов из этана осуществляется с большей скоростью, чем дегидрирование этана в этилен.

Образование и десорбция в объем радикалов при взаимодействии пропилена с поверхностью КТ 1 происходят при температуре 653 К, т. е. на 100 градусов меньшей, чем в случае метана (753 К). Это явление связано с тем, что энергия гомолитического разрыва $\text{C}-\text{H}$ связи в пропилене меньше (356 кДж/моль), чем в метане (416 кДж/моль), а также с тем, что пропилен при адсорбции образует π -комплекс, который способствует разрыву $\text{C}-\text{H}$ связи в метильной группе пропилена.

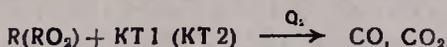
Уменьшение концентрации десорбирующихся аллильных радикалов с повышением температуры в случае окисления пропилена объясняется тем, что аллильные радикалы на поверхности с большой скоростью рекомбинируют в диаллил с дальнейшим дегидрированием в бензол [2].

Изучение взаимодействия пропана с восстановленным КТ 1, проведенное в настоящей работе, показало, что на поверхности катализатора образуется промежуточное соединение, термическое превращение которого в отсутствие углеводорода приводит к появлению в газовой фазе радикалов, фиксируемых в узле вымораживания.

Отсутствие десорбции радикалов после прекращения подачи C_3H_8 и C_3H_6 может быть обусловлено большой активностью восстановлен-

ного КТ 1 в образовании первичных радикалов (CH_3 и C_2H_5), легко десорбирующихся в газовую фазу.

Как показали наши предыдущие исследования [1, 13], окисленными формами катализаторов, начиная уже при комнатных температурах, интенсивно захватываются радикалы с образованием оксидов углерода:



Таким образом, проведенное исследование позволяет выявить роль радикалов в окислительной димеризации C_1 — C_3 углеводородов и может помочь в выборе оптимальных условий этого процесса и создании эффективных катализаторов.

ԻԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ZnO ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄՈՎ ՊՐՈՄՈՏԱՑՎԱՄ ZnO ՄԱԿԵՐԵՍՆԵՐԻ ՎՐԱ C_1 — C_3 ԱՇԽԱՋՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ՕԲՍԴՆԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Վ. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Բ. Ա. ԴԱՐԻԲՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ազատ ռադիկալային մակարդակով ուսումնասիրված է C_1 — C_3 ածխաջրածինների փոխազդեցությունը ZnO և 10 % $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ կատալիզատորների հետ 653—948 К շերմաստիճանային տիրույթում O_2 , 50 RH, 250 He բաղադրությամբ խառնուրդով և 13,3 Па ճնշման պայմաններում:

Առաջարկված է մեթանի օքսիդացուցիչ կոնդենսացման հետերոգեն-հոմոգեն սխեմա:

THE FORMATION OF RADICALS ON THE OXIDATION OF C_1 — C_3 -HYDROCARBONS ON THE SURFACE OF ZnO AND ZnO PROMOTED WITH SODIUM

A. A. MURADIAN, T. A. GARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The interaction of C_1 — C_3 hydrocarbons with ZnO and 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ catalysts has been studied on a level of free radicals at 653—948k temperature range and $P = 13.3\text{Pa}$, the mixture of 1 O_2 : 50 RH: 250 He composition was being used.

The heterogeneous—homogeneous scheme of oxidative condensation of methane is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Muradyan A. A., Gazaryan K. G., Garibyan T. A., Margolis L. Ya., Nalbandyan A. B. — Oxid. Commun., 1981, v. 2, № 1, p. 29.
2. Мурадян А. А., Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, г. 38, № 4, с. 265.
3. Налбандян А. Б., Мангашян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН Арм.ССР, 1975.
4. Мурадян А. А., Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 177.
5. Keller G. E., Bhasin M. M. — J. Catal., 1982, v. 73, № 1, p. 9.
6. Matsuuro I., Otsumi Y., Makai M., Doi T. — Chem. Lett., 1986, № 11, p. 1981.
7. Ismailov E. G., Anufrienko V. F., Maksimov N. G., Sokolovskii V. D. — React. Kinet. Catal. Lett., 1975, v. 3, № 3, p. 301.

8. Murter W., Lunsford J. H. — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3728.
9. Driscoll D. J., Lunsford J. H. — J. Phys. Chem., 1985, v. 89, № 21, p. 4415.
10. Mehaudru S. P., Anderson A. B., Brazdil J. F. — J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 1987, v. 83, № 2, p. 463.
11. Taurit J. B., Symons M. C., Tenech A. J. — J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1, 1977, v. 73, № 7, p. 1199.
12. Valodin A. M., Cherkashin A. E. — React. Kinet. Catal. Lett., 1982, v. 20, № 3—4, p. 347.
13. Мурадян А. А., Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1983, т. 24, вып. 1, с. 3.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 50—54 (1988 г.)

УДК 541.128.13

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАРБИДОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЕФИЦИТА УГЛЕРОДА В КАРБИДНОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

Ц. К. ОГАНЕСЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 IX 1987

Изучена каталитическая активность карбидов титана (TiC , $TiC_{0,8}$, $TiC_{0,6}$) в реакции окисления водорода. Показано, что более активным является карбид состава $TiC_{0,6}$. Определена энергия активации процесса (на $TiC_{0,6}$), которая составляет 67 ± 3 кДж/моль. Установлено, что карбид $TiC_{0,6}$ после активации реакцией содержит новую фазу.

Рис. 3, библиограф. ссылки 9.

В [1, 2] показано, что внедрение атома углерода в структуру некоторых металлов придает им каталитическую активность благородных металлов. В частности, показано [3], что на WC водород активируется при сравнительно низких температурах так же, как на платине катализирует образование H_2WO_3 .

В [4—6] изучена реакция окисления водорода на карбидах различных металлов. Показано, что они имеют различную активность. В этих опытах катализатором служила смесь карбида и $BaSO_4$ (1:9). Авторами изучены закономерности окисления и рассмотрен механизм реакции.

Поскольку в [7] показано, что наличие вакансии в углеродной подрешетке карбидов приводит к изменению их свойств, в настоящей работе изучена реакция окисления водорода на TiC_x , где $x=0,6, 0,8, 1$ ($H_2 : O_2 = 2 : 1$ при $P_{общ} = 22,7$ кПа, $T = 650$ К) при различных температурах (580—650 К) с целью выяснения зависимости каталитической активности от состава C/Me.

Изучен также процесс окисления водорода на TiO_2 и $TiC_{0,4}H_{1,17}$.

С целью выяснения влияния реакции на катализатор проводили рентгенофазовый анализ карбидной фазы до и после реакции.