

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН МЕТАНА НА ОКСИДЕ ЦИНКА

Л. М. МУСОЯН и Р. К. МНАЦАКАНЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 26 IV 1989

Изучены реакции изотопного обмена $\text{CH}_4/\text{ОД}$, CH_4/D_2 и CH_4/CD_4 на катализаторе ZnO . Показано, что независимо от условий реакции всегда наблюдается последовательный дейтерообмен.

Оценена энергия активации реакции CH_4/D_2 , равная 67 ± 2 кДж/моль.

Показано, что предварительно адсорбированный кислород влияет на начальную скорость реакции обмена $\text{CH}_4/\text{ОД}$, а увеличение парциального давления дейтерия в его смеси с метаном положительно влияет на начальную скорость обмена CH_4/D_2 и не влияет на порядок.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Изотопный обмен углеводородов интенсивно изучается для выяснения механизма активации углеводородов на поверхности оксидных, нанесенных и ненанесенных металлических катализаторов. С этой целью обычно используется реакция углеводорода с дейтерием на поверхности катализатора [1]. Для изучения механизма активации углеводородов можно использовать также реакцию изотопного обмена углеводорода с поверхностными гидроксильными группами [2, 3], или реакцию изотопного обмена между простыми углеводородами и их замещенными производными [2].

В предыдущих работах нами было показано, что изучение механизма активации метана на нанесенных платиновых катализаторах с помощью реакции CH_4/D_2 может привести к искаженным представлениям о взаимодействии метана с чистой поверхностью платины, в то время как использование реакции обмена между метаном и поверхностными ОД-группами носителя через «спилловер» эффект дает более реальную картину активации метана.

Поскольку оксид цинка применяется в качестве как катализатора, так и подложки катализаторов для активации метана [4, 5], то для выяснения механизма этой реакции представляло интерес изучить изотопный обмен на данном катализаторе.

В представленной работе изучены кинетика и механизм изотопного обмена метана с поверхностными ОД-группами катализатора ZnO . Эти данные сравнены с полученными при изучении кинетики и механизма обмена CH_4/D_2 и CH_4/CD_4 на ZnO . Изучено влияние предварительно адсорбированного кислорода на кинетику и механизм обмена $\text{CH}_4/\text{ОД}$, а также влияние парциального давления дейтерия на кинетику и механизм изотопного обмена CH_4/D_2 .

Экспериментальная часть

Использовалась навеска катализатора ZnO массой 1 г с удельной поверхностью $58 \text{ м}^2/\text{г}$. Используемые вещества— CH_4 , D_2 , D_2O ,

СД₄—имели чистоту $> 99,8\%$. Реакция обмена изучалась на высоковакуумной установке с предельным разрежением $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па. Продукты реакции анализировались на омегатронном масс-спектрометре «ИПДО-2А». Для расчета масс-спектров метана и его дейтерий-содержащих изотопов использован атлас [6]. Обмен проводили в статическом реакторе, откуда при помощи диффузионного и молекулярно-ситового насосов через вентиль-дозатор и датчик масс-спектрометра при давлении $2,66 \cdot 10^{-4}$ Па непрерывно откачивалась небольшая часть реакционной смеси. Реакция изотопного обмена $\text{CH}_4/\text{ОД}$ изучалась при давлении метана 1,33 Па. Обмен CH_4/D_2 изучался при общем давлении 4 Па и соотношениях $\text{CH}_4:\text{D}_2=1:2$; $\text{CH}_4:\text{D}_2=1:1$; $\text{CH}_4:\text{D}_2=2:1$, а обмен $\text{CH}_4/\text{СД}_4$ —при общем давлении 2,7 Па и соотношении $\text{CH}_4:\text{СД}_4=1:1$. В первом случае навеска катализатора перед проведением реакции обрабатывалась парами тяжелой воды при 473 К 30 мин с последующей откачкой до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па при 673 К. В двух других случаях навеска катализатора обрабатывалась кислородом при 593 К с последующей откачкой до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па при 673 К. Обработка экспериментальных данных проводилась на ЭВМ «БЭСМ-6». Для определения скорости реакции проводилась аппроксимация экспериментальных значений концентрации путем минимизации квадратичных отклонений функций:

$$y = [y_0^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)}, \quad (1)$$

удовлетворяющей дифференциальному уравнению:

$$\frac{dy}{dt} = -ky^n. \quad (2)$$

Здесь y_0 , k , n —подгоночные параметры. Они имеют физический смысл начальной концентрации, константы скорости реакции и порядка реакции, соответственно.

Результаты и их обсуждение

На ZnO продукты обмена между CH_4 и поверхностными ОД-группами можно наблюдать выше 473 К. На рис. 1 представлена зависимость относительной концентрации метана и его дейтеросодержащих изотопов от времени. Исходя из расчетной методики, предложенной в работе [7], было показано, что изотопное замещение в молекуле метана происходит в основном последовательно. Установлено, что на ZnO независимо от условий проведения реакции всегда наблюдается последовательный обмен.

Было изучено влияние температуры предварительного вакуумирования на скорость обмена $\text{CH}_4/\text{ОД}$ и установлено, что при обработке в интервале 473—573 К скорость падает, что, вероятно, связано с низкой концентрацией ОД-групп на поверхности.

Изучено влияние кислорода на скорость обмена $\text{CH}_4/\text{ОД}$. Для этого катализатор, в одном случае, обрабатывался кислородом при $T = 593$ К и тяжелой водой при $T = 423$ К, в другом случае—только

тяжелой водой. Обмен проводился при $T = 523$ К. Оказалось, что обработка катализатора кислородом ускоряет реакцию (рис. 2). Если без обработки кислородом порядок дейтерообмена равен 0,6 (кр. 2), то после обработки O_2 он становится равным 1,4 (кр. 1).

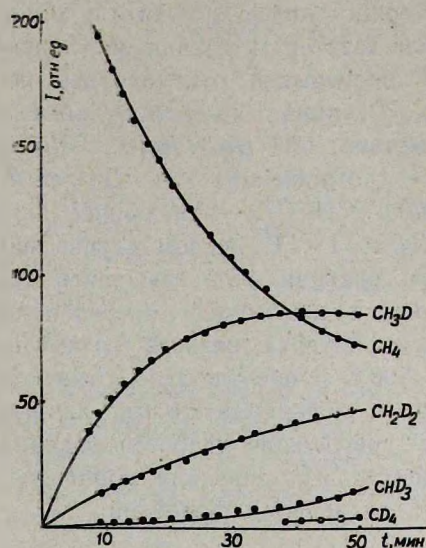


Рис. 1. Зависимость изменения относительной концентрации метана и его дейтеросодержащих изотопов от времени (CH_4/OD).

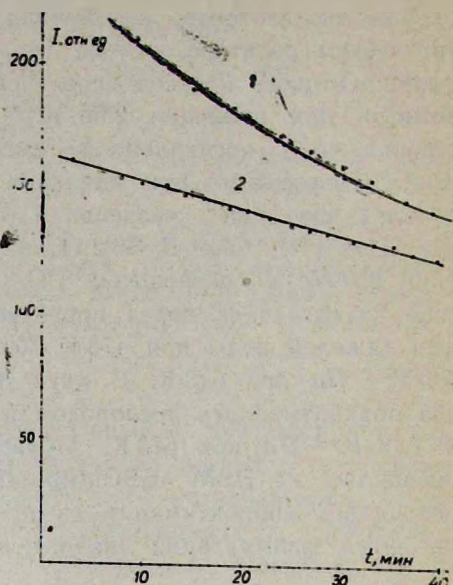


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации метана от времени для обмена CH_4/OD : 1 — катализатор обработан кислородом, $T = 523$ К. 2 — катализатор не обработан кислородом

Изотопный обмен в присутствии D_2 в газовой фазе протекает при температурах выше 500 К. Из зависимости начальной скорости реакции от температуры в интервале 523—673 К, при соотношении $CH_4:D_2 = 1:2$ была оценена энергия активации, которая оказалась равной 67 кДж/моль. Отмечено, что порядок и начальная скорость обмена растут с повышением температуры (табл.).

Таблица
Зависимость скорости и порядка обмена CH_4/D_2 от температуры

$T_{обм.}, K$	$W_{нач.} \cdot 10^{-14},$ $част/см^3 \cdot с$	n
523	0,053	0
580	0,36	1,5
623	0,49	1,9
673	1,69	2

При температуре 523 К исследовано влияние количества газообразного дейтерия в смеси с метаном на скорость обмена. Для этого после обработки, описанной выше, напускалась смесь метана с дейтерием в соотношении $CH_4:D_2 = 1:2$, $CH_4:D_2 = 1:1$ и $CH_4:D_2 =$

2:1. Наблюдалось падение скорости с уменьшением количества газообразного дейтерия, т. е. увеличение парциального давления дейтерия в его смеси с метаном положительно влияет на скорость обмена и не влияет на порядок. Во всех случаях он остается нулевым.

Был исследован обмен CH_4/CD_4 . Установлено, что реакция начинается с 543 К. Обмен изучался при температуре 583 К. При обработке катализатора кислородом скорость расходования метана низка, но довольно высока по сравнению со скоростью расходования CD_4 [рис. 3 (1)]. При обработке же катализатора парами тяжелой воды (дейтероксилировании) картина резко меняется—скорость расходования метана увеличивается [рис. 3 (2)] и уменьшается скорость

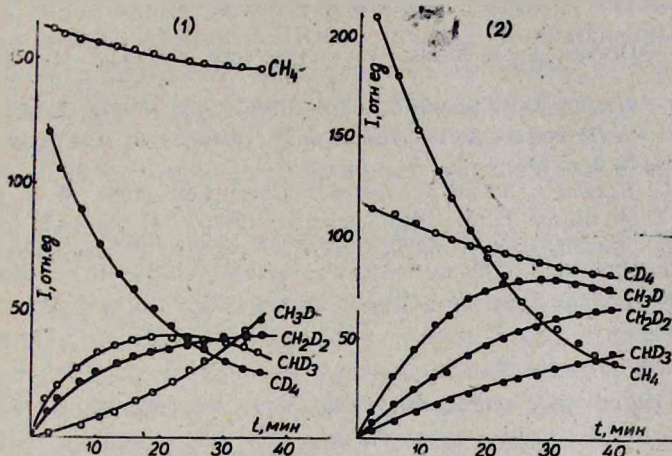


Рис. 3. Изменение относительной концентрации CH_4 и CD_4 и продуктов обмена CH_4/CD_4 во времени: 1 — после обработки катализатора кислородом, 2 — после обработки катализатора кислородом и тяжелой водой.

расходования CD_4 . Это, в первую очередь, указывает на то, что обмен CH_4/CD_4 осуществляется через ОД-группы, что совпадает с выводами, сделанными в работе [2], и еще раз подтверждает последовательный характер обмена. Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что на катализаторе ZnO единственным путем активации метана является образование частицы CH_3 . Однако картина адсорбции метана очень сложна и зависит от состояния поверхности катализатора.

ՄԵԹԱՆԻ ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒՄԸ ՑԻՆԿԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ

Լ. Մ. ՄՈՒՍՈՅԱՆ և Ռ. Ք. ՄԱՅԱԿԱՆՅԱՆ

ZnO կատալիզատորի վրա ուսումնասիրված են CH_4/OD , CH_4/D_2 և CH_4/CD_4 իզոտոպային փոխանակման ռեակցիաները: Ցույց է տրված, որ անկախ պայմաններից ռեակցիան տեղի է ունենում միայն հաջորդական տեղակալման մեխանիզմով: Գնահատված է CH_4/D_2 ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան, իորը հավասար է 67 ± 2 կՋ/մոլ: Ցույց է տրված, որ նախօրոք ադսորբված թթվածինը ազդում է CH_4/OD ռեակցիայի կինետիկայի վրա, իսկ դեյտերիումի պարցիալ ճնշման ավելացումը դրական է ազդում CH_4/D_2 փոխանակման արագության վրա և չի ազդում կարգի վրա:

The isotope exchange reaction of CH_4/OD , CH_4/D_2 and CH_4/CD_4 on ZnO catalyst has been investigated. It has been shown that step-by-step deuterioexchange takes place. The activation energy of the reaction of CH_4/D_2 is equal to $67 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. It has been shown that the preadsorbed oxygen has an influence on the CH_4/OD reaction kinetics, and the increase of partial pressure of deuterium influences positively on the initial rate of exchange and doesn't influence on the reaction order.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кембол Ч. — Основы предвидения каталитического действия. М., Наука, 1970, т. 2, с. 5.
2. Larson J. G., Hall W. K. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 9, p. 3080.
3. Гаевский В. Н., Потапович А. К., Лафер Л. И., Якерсон В. И. — Изв. АН СССР, ХН, 1984, № 2, с. 275.
4. Matsumura L., Utsun I., Nakai M., Dol T. — Chem. Lett., 1986, № 11, p. 1981.
5. Вадасянц Т. А., Алиев Р. К. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1—2, с. 94.
6. Stenhagen E., Abrahamsson S., McLafferty P. W. — Atlas of mass-spectral data. — V. 1—3.
7. Sagert N. H., Pouteu R. M. L. — Can. J. Chem., 1973, v. 51, p. 383.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 628—631 (1990 г.)

УДК 541.147.4+542.943

ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ HO_2 В РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПАРАМИ РТУТИ, ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

Н. Г. ЕДИГАРЯН, Дж. М. АДИЛХАНЫН, Л. А. ХАЧАТРЯН и А. А. МАНТАШЯН
Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

Методом вымораживания радикалов в реакции фотохимического, сенсibiliзирoванного парами ртути, окисления этилена обнаружены гидроперекисные радикалы HO_2 . Изменение давления смеси ($\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$), а также увеличение температуры (от 523 до 696 K) приводит к появлению радикалов HO_2 с радикалами RO_2 .

Рис. 2, библи. ссылок 7.

Исследование фотохимического окисления этилена методом ЭПР позволило показать, что в процессе окисления образуются алкилперекисные радикалы и существует определенная взаимосвязь между закономерностями накопления этих активных центров и основных продуктов реакции [1, 2]. Эти результаты наряду с данными по термическому окислению этилена [3, 4] позволяют глубже понять механизм превращения этилен-кислородных смесей в широком диапазоне температур—начиная от комнатной и выше. В процессе терми-