

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13

К МЕХАНИЗМУ АКТИВАЦИИ ПРОПАНА НА
КАРБИДЕ ВОЛЬФРАМА

Ц. К. ОГАНЕСЯН и П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики АН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 VI 1990

Изучено восстановление Fe_2O_3 пропаном, активированным на карбиде вольфрама. Показано, что при этом понижается температура и увеличивается скорость восстановления Fe_2O_3 . Методом вымораживания радикалов установлено, что в системе $RH+WC$ в присутствии следов кислорода температурный предел обнаружения пероксидных радикалов сдвинут в сторону низких температур примерно на $250-300^\circ$ по сравнению с таковым в реакции $RH+O_2$. Рассмотрен ряд элементарных реакций, ответственных за активацию RH на WC .

Рис. 2. библиографических ссылок 15.

Активация водорода на карбидах и использование этих процессов с целью восстановления различных соединений хорошо изучены.

Известно, что карбиды некоторых металлов [1, 2] проявляют каталитическую активность, близкую к активности благородных металлов Pt и Pd и др. В частности, показано, что в присутствии карбидов скорость реакции восстановления оксидов металлов водородом увеличивается, а температура восстановления понижается [3, 4]. Активация же углеводородов на карбидах и использование этих процессов для восстановления органических и неорганических соединений не изучены.

В работе [5] изучен процесс восстановления Fe_2O_3 метан-кислородной смесью. Показано, что цепная реакция окисления метана может привести к заметному освобождению оксида от кислорода лишь при $T > 900$ К. Чистый метан при этих температурах не приводит к существенному восстановлению оксида [6].

В настоящей работе изучен процесс восстановления Fe_2O_3 пропаном, активированным на WC , в интервале температур $773-923$ К.

Эксперименты проводились на проточной установке при атмосферном давлении. Реактор—кварцевая трубка диаметром $0,015$ м был вертикально установлен в электропечи, температура которой регулировалась с помощью терморегулятора «КВПИ-503» с точностью до $\pm 1^\circ$. Пропан подавался из баллона, при этом заранее все коммуникация и реактор освобождались от кислорода. Оксид железа был марки «ч.д.а.», карбид вольфрама (WC) был получен в лаборатории кинетики СВС процессов в ИХФ АН Армении по методике, описанной в работе [7]. Размеры частиц Fe_2O_3 и карбида определялись на электронном микроскопе и составляли $(1-3)$ и $(10-20)$ мкм, соответственно. Скорость подачи пропана составляла $24-25$ см³/мин.

Дисперсные порошки Fe_2O_3 и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WC}$ таблетировались весом 100 мг и толщиной 0,5 мм. Полученные образцы помещались в реактор с постоянной температурой. После каждого эксперимента образцы охлаждались в токе пропана и взвешивались с точностью до 10^{-6} г. Количество WC в таблетке составляло 4%. Процент восстановления был рассчитан по суммарной потере веса образца по формуле:

$$\alpha \% = \frac{\Delta m \cdot 160}{m \cdot 48} \cdot 100,$$

где Δm —изменение массы в ходе восстановления, m —исходная масса, 48—масса кислорода в моле Fe_2O_3 , 160—мол. вес Fe_2O_3 .

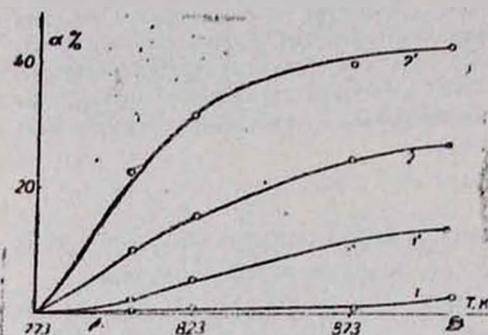


Рис. 1. Температурная зависимость восстановления Fe_2O_3 пропаном: 1, 1' — Fe_2O_3 , 2, 2' — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WC}$; 1 и 2 — при времени опыта 30 мин, 1' и 2' — при 60 мин.

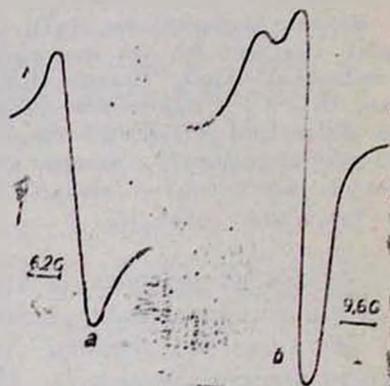


Рис. 2. Спектр ЭПР радикалов: а) кокса, б) пероксидных радикалов.

Как видно из экспериментальных данных по восстановлению, приведенных на рис. 1, при 773—873 К чистый Fe_2O_3 практически не восстанавливается пропаном. В присутствии же WC восстановление Fe_2O_3 наблюдается уже при 823 К. Увеличение времени эксперимента приводит к увеличению процента, а повышение температуры—к возрастанию скорости восстановления оксида. Однако скорость восстановления больше в присутствии карбида вольфрама.

Увеличение температуры и времени эксперимента приводит к образованию кокса на поверхности образца.

Проведен рентгенофазовый анализ твердого продукта на установке «Дрон». Данные показывают, что в образцах, содержащих WC, после обработки пропаном даже при 723 К и времени реакции 30 мин наблюдается разрушение структуры Fe_2O_3 . В образцах без содержания WC при тех же условиях эксперимента оксид не подвергается ни качественным, ни количественным изменениям. Разрушение структуры Fe_2O_3 в образцах с содержанием WC можно, по-видимому, объяснить воздействием активного водорода, который образуется при активации углеводорода на активных центрах WC.

Рентгенофазовый анализ показывает также, что при сравнительно высоких температурах ($T > 823$ К) и времени опыта $t_{\text{оп}} = 60$ мин

в образцах наблюдаются характерные линии других оксидов железа с более низким содержанием кислорода, а также свободного Fe.

Микроскопические наблюдения среза образцов до и после восстановления показывают, что процесс восстановления с поверхности продвигается в глубину таблетки. При $T = 870 \text{ K}$ и $t_{\text{оп}} = 90 \text{ мин}$ методом ЭПР (рис. 2) показано образование кокса на поверхности образца. Количество кокса $\sim 10^{13}$ частиц в одном образце. Полученные данные позволяют сделать некоторые предположения о процессе восстановления. Сначала водород из молекулы пропана активируется на поверхности (по реакции 1), а затем мигрирует, вступая в реакцию с оксидом железа. По аналогии с механизмом активации водорода на карбидах [8, 9]

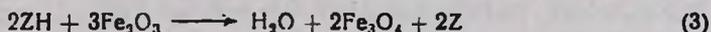


можно написать реакцию



Движущей силой протекания реакции распада углеводорода на поверхности карбида может явиться высвобождение энергии в результате образования связей двух типов $\text{Z}\dots\text{H}$ и $\text{Z}\dots\text{R}$. Энергия связи $\text{Z}\dots\text{H}$ в случае благородных металлов составляет $\sim 265 \text{ кДж/моль}$ [10]. Энергия связи $\text{C}\text{—}\text{H}$ в молекуле пропана составляет $\sim 390 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, если энергия связи $\text{Z}\dots\text{R}$ составляла бы $\sim 125 \text{ кДж/моль}$, то реакция (2) протекала бы самопроизвольно, практически без энергетических затрат.

Вслед за реакцией (2), согласно [9], может протекать реакция (3).



Имея в виду, что масса алкильных радикалов намного превышает массу H (в нашем случае в 43 раза), можно предположить, что по поверхности в основном будут мигрировать и вступать в реакции восстановления более подвижные атомы водорода. Оставаясь на активных центрах поверхности, эти радикалы (ZR) постепенно могут терять водород и превращаться в полимерные соединения, содержащие свободный углерод, о присутствии которого свидетельствует ЭПР спектр образца, взятого с поверхности таблетки (рис. 2).

Часть углеводородных радикалов может десорбировать в объем, вступая в гомогенные реакции



однако, как предполагается в работе [11], этот процесс будет ускоряться в присутствии кислорода. Затрата энергии на генерацию органических перекисных радикалов по реакции (5)



на десятки ккал/моль меньше энергии, необходимой для прямой десорбции с поверхности по реакции (4), т. к. теплоэффект реакции (6) ($105\text{—}126 \text{ кДж/моль}$)



будет частично компенсировать энергию десорбции радикалов с поверхности.

В работе [12] методом ЭПР прямо показано, что присутствие кислорода не меняет механизма гетерогенного распада алифатических аминов, однако способствует интенсивному переносу алкильных радикалов с поверхности реакционного сосуда в объем. Концентрация радикалов в присутствии кислорода в 10—15 раз больше, чем в опытах без него.

Исходя из вышесказанного процесс активации углеводорода на поверхности WC пами изучен на уровне свободных радикалов с применением методики вымораживания радикалов в сочетании со спектрометром ЭПР [13].

Опыты проводились со смесью $RH + CO_2 = 1:1$, давление смеси в реакционной зоне составляло 10^{-2} торр. Кислород подавался в количествах менее 1% реакционной смеси. CO_2 подавался в качестве матрицы для вымораживания радикалов [13].

Специальными опытами показано, что в реакции без катализатора радикалы в заметных количествах накапливаются при $T > 870$ К.

Повышение температуры приводит к увеличению концентрации радикалов. Оценено значение энергии активации накопления радикалов ($E > 201,6$ кДж/моль), что соответствует эндотермике гомогенной реакции зарождения [14].

Другая картина наблюдается в условиях, когда в реакционной зоне присутствует катализатор в виде таблетки, изготовленной из тонкого порошка WC ($d \sim 2-4$ мкм) и SiO_2 . В этом случае пероксидные радикалы в заметных количествах накапливаются уже при 570 К. Спектр ЭПР радикала приведен на рис. 26, из которого видно, что по числу расщеплений и ширине он соответствует спектру алкилпероксидных радикалов [13]. Радикалы HO_2 полностью отсутствуют или его количества ниже количества RO_2 . По-видимому, реакция



протекает со значительно более низкой скоростью, чем реакция (5). Об этом свидетельствуют также данные радикального гетерогенного распада надкислот. Показано, что при одинаковых условиях скорость накопления радикалов HO_2 на порядок меньше скорости накопления радикалов RO_2 [15].

Повышение температуры приводит к увеличению концентрации радикалов. Из зависимости $\lg[RO_2]$ от $1/T$ определена энергия активации процесса, соответствующая 63 кДж/моль в присутствии катализатора. В гомогенной реакции $E > 200$ кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют о существенной активации углеводорода на поверхности карбида. Активация различных углеводородов на различных карбидах, а также влияние параметров реакции, в том числе и добавки H_2 , O_2 , H_2O на этот процесс, будут изучены в следующих наших исследованиях.

