

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127.542.98:546.654

ГИДРИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА
МОНОКСИДА УГЛЕРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН и П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики АН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 I 1991

Изучено гидрирование СО водородом на контактах Со/цеолит и на карбиде вольфрама. В некоторых опытах водород заранее активировался с помощью катализатора $ZrNiH_3$. Показано, что на контакте WC процесс протекает только в присутствии активного водорода. Установлено также существенное увеличение скорости гидрирования на контакте Со/цеолит в присутствии активного водорода. Методом ЭПР обнаружено наличие радикалов на активированном гидриде $ZrNi_3$.

Рис. 2, библиографических ссылок 9.

Изучение каталитического гидрирования СО и его конденсации с углеводородами и спиртами является актуальной задачей в связи с поисками новых источников энергии [1, 2].

Во всех работах, посвященных каталитическому гидрированию СО, монооксид углерода и водород непосредственно входят в контакт с катализатором.

В работах [3—6] показано, что активированный на гидридных катализаторах водород может мигрировать на инертную поверхность и на ней вступать в реакцию с соседними молекулами при сравнительно низких температурах. Этот метод, известный в литературе как спилловер водорода, нами применялся для изучения процессов гидрирования $\setminus C=O$ группы в молекулах ацетона и ацетальдегида [7, 6].

Показано, что при $T < 400$ К основными продуктами реакции являются соответствующие спирты, а при высоких температурах гидрирование протекает до образования метана.

В настоящей работе изучено гидрирование СО с помощью спилловера водорода. Преимущество данного способа заключается в отсутствии контакта СО и продуктов его превращения с поверхностью активатора водорода (катализатора), что исключает возможность отравления последнего как каталитическими ядами, так и продуктами превращения СО. В частности, в процессах, где СО и H_2 контактируют с гидридами, образующийся в небольших количествах продукт реакции—углерод—отравляет катализатор.

В качестве активатора водорода использован сложный гидрид $ZrNiH_3$, а в качестве второго инертного компонента—Со/цеолит (10%) или WC. Изучено влияние температуры и небольших количеств кислорода на процесс гидрирования. Методом ЭПР изучено также состояние гидрида до и после активации.

Методика эксперимента аналогична использованной в работе [4]. Реактор, изготовленный из пирексовой трубки, был вертикально установлен в электропечи. В середине реактора на пирексовой сетке помещался слой порошка активного компонента катализатора, над ним (зона реакции)—слой второго инертного компонента. Размеры частиц катализатора и носителя составляли 0,2—0,3 мм. Струя водорода со скоростью 15 мл/мин подавалась через катализатор в зону реакции. Смесь СО с водородом со скоростью 3 мл/мин через капилляр подавалась прямо на второй компонент в зону реакции. Парциальное давление СО составляло 30—50 торр.

Анализ продуктов проводился методом ГЖХ с использованием детектора по теплопроводности.

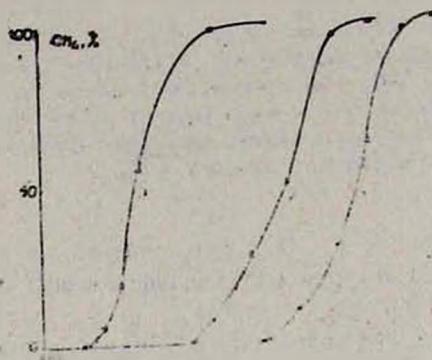


Рис. 1. Температурная зависимость выхода CH_4 в процессе гидрирования СО: 1 — на Со/цеолит Y, 10%; 2 — на Co/цеолит Y, 10% активированным водородом; 3 — на WC активированным водородом. активатор водорода ZrNiH_2 .

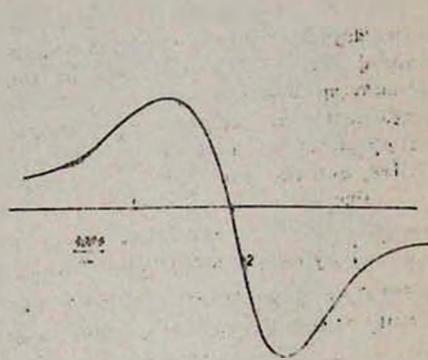


Рис. 2. Спектры ЭПР гнирида ZrNiH_2 : 1 — до активации 2 — после активации.

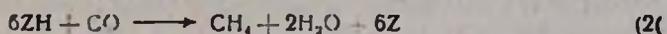
Данные по гидрированию СО в зависимости от температуры при постоянном парциальном давлении СО (30 торр) приведены на рис. 1. Экспериментальные точки на рисунке получены из кинетических кривых максимального превращения СО при постоянной температуре. Кривая 1 представляет температурную зависимость выхода CH_4 при совместной подаче СО и H_2 в зону реакции на Со/цеолит Y. Процесс гидрирования начинается при температуре 515 К и заканчивается (100% превращение) при 575 К. Кривая 2 получается в условиях, когда СО подавался на Со/цеолит Y, а H_2 — через гидрид, т. е. в процессе гидрирования участвовал активный водород. Легко видеть, что в присутствии активного водорода снижается температура начала гидрирования, увеличивается скорость гидрирования, а температура, при которой начинается гидрирование, смещается в сторону более низких температур на 40°. В обоих случаях продуктами гидрирования являются CH_4 и H_2O .

В условиях, когда в качестве второго компонента использовался WC, прямого гидрирования СО в условиях нашего эксперимента не происходило. Другая картина наблюдалась, когда водород заранее

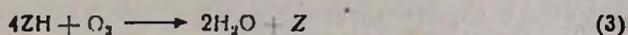
активировался и лишь затем поступал в зону реакции (рис. 1, кр. 3). В этом случае процесс гидрирования начинается при 420 К, а при 460 К СО практически полностью превращается в метан.

Данные, представленные на рис. 1, относятся к парциальному давлению СО в 30 торр. В условиях, когда P_{CO} составляет 50 торр, максимальное превращение СО в метан составляет 95%, при этом температура достижения максимального превращения сдвигается на 5—10° в сторону высоких температур.

Гидрирование СО можно представить схемой:



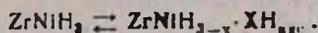
В литературе имеется множество работ по изучению влияния небольших количеств кислорода на процесс гидрирования этилена на различных металлических катализаторах [8, 9]. В них показано промотирующее действие кислорода. Наблюдаемое явление авторами было объяснено активацией металлической поверхности, протеканием реакции:



Нами также изучалось влияние кислорода на процесс гидрирования СО. Количество кислорода составляло 1/5 часть СО. В условиях, когда кислород подавался с водородом на гидрид, существенного влияния кислорода на процесс гидрирования СО не наблюдалось. Когда же кислород подавался вместе с СО на второй компонент, в зоне реакции наблюдалось повышение температуры на 3—5°, что можно объяснить протеканием реакции (3). Скорость гидрирования СО при этом увеличивается.

Методом ЭПР изучена характеристика гидрида в процессе активации водорода. На рис. 2 приведены спектры ЭПР гидрида до и после активации (кр. 1 и 2). Нужно отметить, что до настоящего времени отсутствуют прямые данные о состоянии водорода в молекуле гидрида. Полученные данные свидетельствуют о том, что гидрид до активации не имеет спектра ЭПР (неспаренных электронов).

Процесс активации гидрида, на наш взгляд, можно представить в виде:



Затем часть адсорбированного водорода вступает в реакции 2 и 3. Кинетические закономерности активации гидрида будут предметом наших дальнейших исследований.

ԱՄԻԱՄԵՆԻ ՄՈՆԻՏՈՒՄԻ ԶԻՐՈՒՄԸ ԶՐԱՄԵՆԻ ՍՊԻՆՈՎԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ե. Ա. ՓՈՒԱԴՅԱՆ և Գ. Ս. ՂՈՒԿԱՅԱՆ

Տօ/ցեռլիտ և WC կոնտակտների վրա ուսումնասիրված է CO-ի հիդրումը ակտիվ և ոչ ակտիվ ջրածնով: Ցույց է տրված, որ Տօ/ցեռլիտ կոնտակտի դեպքում CO-ի հիդրումը ակտիվ ջրածնով ավելի մեծ արագությամբ է ընթա-

Նոսմ, քան որ ակտիվ շրածնի միջոցով: WC-ի դեպքում պրոցեսը ընթանում է միայն որ ակտիվ շրածնով:
Ակտիվացված $ZrNiH_2$ -հիդրիդի վրա էՊՌ մեթոդով հայտնաբերված է առիկալներին առկայություն:

CARBON MONOXIDE HYDROGENATION BY HYDROGEN SPILLOVER METHOD

E. A. POLADIAN and P. S. GHUKASSIAN

The process of carbon monoxide hydrogenation by activated and non-activated hydrogen on Co/zeolite Y and tungsten carbide (WC) has been studied.

It has been shown that CO hydrogenation on Co/zeolite Y with activated hydrogen proceeds with higher rate than the reaction with non-activated one. When WC is used the process proceeds only in the presence of activated hydrogen. The radicals were discovered by means of ESR spectroscopy on $ZrNiH_2$ activated hydride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. — Химия каталитического гидрирования СО. М., Мир, 1987, с. 245.
2. Липидус А. Л. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, № 1.
3. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 274, № 6, с. 1417.
4. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 268.
5. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 18, с. 507.
6. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 18, с. 510.
7. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 246.
8. Pajoje P., Ameriglo H. — React. Kinet. Catal. Lett., 1976, v. 4, № 14, p. 459.
9. Ameriglo A., Ameriglo H. — Catal., 1981, v. 68, № 1, p. 86.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 400—405 (1991 г.)

УДК 54.148+541.15

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С АЗОБИСИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ

Г. Э. САФАРЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, В. А. ОГАНЕСЯН,
К. А. САРКИСЯН и А. Г. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XI 1990

Изучен процесс взаимодействия лазерного излучения высокой интенсивности с азобисизобутиронитрилом. Показано, что в сильных световых полях происходят