

ОСНОВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

Л. М. МУСОЯН и Р. А. МНАЦАКАНЯН

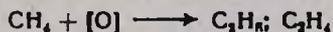
Институт химической физики НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 4 IV 1991

Методом кислотно-основного титрования поверхности изучено формирование основных центров катализаторов окислительной димеризации метана— $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$, а также ZnO . Показано, что при высокотемпературных обработках концентрация основных центров растет. Методом рентгенофазового анализа показано, что при этом образуются новые фазы. Изучено также влияние O_2 , CO_2 и паров воды на концентрацию основных центров.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки [16].

Использование метана в качестве сырья для получения органических соединений является одной из важных и нерешенных проблем современной химической технологии [1, 2]. В последние годы большие надежды связываются с окислительной димеризацией метана в качестве процесса для получения этана и этилена [3—5].



Активные катализаторы для этого процесса подразделяются на три основные группы: оксидные системы; оксидные системы, модифицированные щелочными оксидами; оксидные системы, модифицированные галогенидами щелочных металлов [5].

В работах, посвященных проблеме активации метана, считалось, что для этого необходимы сильные кислотные центры как на поверхности, так и в жидкой фазе [2, 6, 7]. Однако описанные в литературе катализаторы для окислительной димеризации метана, особенно модифицированные щелочными оксидами, скорее должны обладать основными свойствами, чем кислотными.

Представленная работа посвящена изучению основных свойств катализаторов на основе оксида цинка, модифицированного оксидами натрия и лития, каталитическая активность которых описана в работах [8, 9].

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили пропиткой оксида цинка (марки «х. ч.») соответствующим количеством бикарбоната («ос. ч.»). После нанесения образцы сушили при 393 К в течение 2 ч. Определение силы и концентрации основных центров проводили с помощью кислотно-основного титрования в бензольной суспензии с использованием в качестве индикаторов тимолфталейна ($\text{pK}=9,4\text{—}10,6$) и 2,4-динитроанилина

(рК=15) [10] с дальнейшим титрованием 0,05 N бензолным раствором бензойной кислоты.

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре «ДРОН-05» с излучением CuK_α .

На рис. 1 показана зависимость концентраций основных центров неразложенных бикарбонатных образцов 10% $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ и 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ от температуры при обработке в потоке кислорода в течение 2 ч. Титрование проводилось с применением тимолфталенинового индикатора, который в основной среде окрашивается в синий цвет. Однако при обработке до 873 К он окрашивается в малиновый цвет, что, по всей вероятности, связано с наличием на поверхности только слабых основных центров с $N_0 \approx 9,4$, на которых не происходит полного отрыва протона от молекулы индикатора, а имеет место комплексообразование с наличием донорно-акцепторной связи между молекулой тимолфталена и основным центром. При добавлении бензойной кислоты малиновый цвет исчезает, что подтверждает предположение о комплексообразовании тимолфталена на основном центре. Ненанесенные бикарбонаты не окрашиваются под влиянием тимолфталена, что указывает на отсутствие на их поверхности сильных основных центров. При взаимодействии с тимолфталеном чистый оксид цинка после обработки в токе кислорода при температуре выше 473 К окрашивается в малиновый цвет. Согласно Табаэ [10], оксид цинка относится к оксидам с умеренной силой основности поверхности. Это еще раз подтверждает предположение, что малиновая окраска связана с наличием слабых основных центров. Обработанные при температуре выше 873 К катализаторы под влиянием тимолфталена окрашиваются в синий цвет, что указывает на появление более сильных основных центров с $N_0 \approx 10$. Как видно из рисунка, повышение температуры обработки выше 873 К в токе кислорода приводит к повышению концентрации основных центров. Применение 2,4-динитроанилина в качестве индикатора более сильных основных центров не дало результата. Полученная сила основных центров катализаторов совпадает с данными, полученными в работе [11], где измерения проведены в водной суспензии кондуктометрическим способом и $N_0 \approx 10,1$.

Были измерены концентрации основных центров 1, 5 и 10% $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ после обработки при 1073 К; они равны 10^{20} ; $6,1 \cdot 10^{19}$ и $4,2 \cdot 10^{19}$ *част/г*, соответственно. Температура обработки по-разному влияет на изменение концентрации основных центров $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ и ZnO . Если для первых двух повышение температуры до 873 К (малиновая окраска тимолфталена) приводит к падению концентрации, то для третьего приводит к медленному повышению концентрации. Оксид цинка до 1073 К окрашивает тимолфтален в малиновый цвет.

Обработка 10% $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ в течение 2 ч в токе кислорода при 913 К (температура максимальной активности в реакции окислительной димеризации), затем смесью кислорода с парами воды в течение 2 ч при той же температуре приводит к возрастанию концентрации основных центров (табл.). Аналогичная обработка не влияет на

оксид цика. В отличие от воды диоксид углерода при этих условиях понижает концентрацию основных центров.

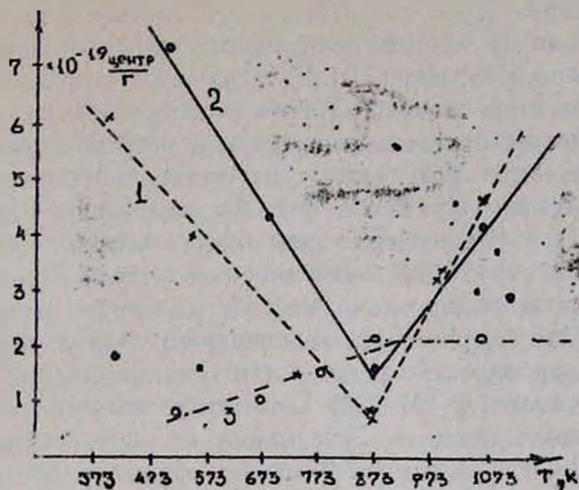


Рис. 1. Зависимость концентрации основных центров от температуры обработки: 1 — 10% $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$; 2 — 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$; 3 — ZnO .

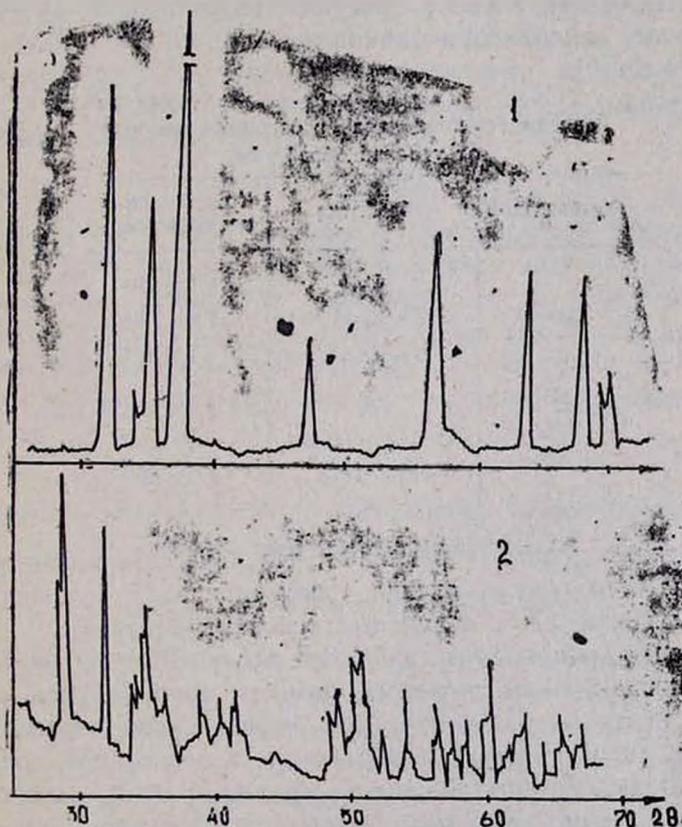


Рис. 2. Рентгенграммы $\text{NaHCO}_3/\text{ZnO}$ с 10% содержанием оксида матрицы: 1 — после обработки в токе кислорода при 473 К; 2 — после многочасовой обработки в реакции окислительной димеризации метана.

Вакуумирование оксида цинка при 673 К и 1,33 Па в течение 1,5 ч приводит к полному исчезновению центров, взаимодействующих с тимолфталеином. Однако дальнейшая адсорбция кислорода (5,3 кПа) и паров воды восстанавливает слабые основные центры.

Представленные данные показывают, что нанесение ионов щелочных металлов на поверхность оксида цинка приводит к появлению на поверхности высокой концентрации основных центров. Эти центры не связаны с отдельными фазами оксида цинка или бикарбонатов, а являются результатом их взаимодействия между собой при высоких температурах. На рис. 2 приведены рентгенограммы $\text{NaHCO}_3/\text{ZnO}(1)$ с 10% содержанием оксида натрия после обработки в токе кислорода при 473 К и после многочасовой отработки в реакции окислительной димеризации метана. Как видно из рентгенограммы, образец (2) содержит новые линии отражения, которые не относятся ни к карбонатам натрия, ни к оксиду цинка. К сожалению, с помощью каталога ASTM [12] невозможно было идентифицировать эти новые линии. Однако они указывают на образование новой фазы на поверхности оксида цинка. В наших ранних работах [9], посвященных системам $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$, было показано образование титанатных и цирконатных фаз. Исходя из этого можно предположить, что в случае оксида цинка тоже образуются цинкатные структуры. При этом, как видно из рисунка, резко падают интенсивности дифракционных линий оксида цинка.

Таблица
Зависимость концентрации основных центров от условий обработки

Катализатор	Обработка	Концентрация, центров/грамм
ZnO	O_2	$1,8 \times 10^{19}$
	$\text{CO}_2, \text{O}_2 = 1:5$	$8,4 \times 10^{18}$
	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2×10^{19}
10% $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$	O_2	$3,4 \times 10^{19}$
	$\text{CO}_2, \text{O}_2 = 1:5$	2×10^{19}
	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,5 \times 10^{20}$

Приведенные данные показывают, что нанесение ионов щелочных металлов на поверхность оксида цинка приводит к появлению на поверхности новой фазы и сильных основных центров.

Повышение температуры прокалики выше 873 К приводит к повышению концентрации основных центров (рис. 1). Это означает, что этими центрами не могут быть отрицательно заряженные поверхностные гидроксильные группы, т. к. концентрация последних с повышением температуры должна падать из-за процесса дегидроксилирования. Известно, что оксид цинка является полупроводником с электронной проводимостью. Добавки одновалентных катионов к такого типа оксидам приводят к понижению электропроводности,

к локализации свободных электронов и в случае поверхностного нанесения—к созданию на поверхности основных электронодонорных центров.

Предполагается [5], что нанесение щелочных ионов приводит к повышению селективности за счет подавления кислотных центров, на которых протекают нежелательные процессы с участием метана. Однако, если роль щелочных ионов сводилась только к этому, то их добавки не приводили бы также к сильному повышению конверсии метана, т. к. известно, что добавки ионов лития и натрия в алюмо силикаты—катализаторы с кислотными центрами—сильно понижают каталитическую активность в реакции крекинга [13]. Известно, что нанесение ионов щелочных металлов на стенки реакционного сосуда приводит к увеличению скорости радикального распада органических соединений [14]. При добавлении ионов щелочных металлов в цеолиты типа «У» состав продуктов крекинга углеводородов ближе к продуктам свободнорадикального пиролиза углеводородов [15]. В работах [4, 16] показано, что окислительная димеризация метана протекает через образование свободных метильных радикалов на поверхности, которые выбрасываются в газовую фазу. Так как при температуре >973 К невозможно измерять силу основных центров, то можно предположить, что при этих температурах происходит частичная делокализация электрона, что приводит к увеличению основности катализатора. Повышение основности катализатора делает возможным первоначальное взаимодействие между основанием и такой слабой кислотой, как метан:



Как было сказано во введении, метан является самым трудноактивируемым углеводородом на оксидных катализаторах, хотя по энергии диссоциации, потенциалу ионизации и т. д. мало отличается от других углеводородов [2]. Однако, если рассматривать метан в качестве кислоты, то он—самая слабая кислота среди легких углеводородов, и для его активации нужны очень сильные основные центры поверхности.

ՄԵՔԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՄԲ ԴԻՄԵՐԻԶԱՑՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՑԻՆ ՀԻՄՆԱՅՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Մ. ՄՈՒՍՈՑԱՆ և Բ. Ա. ՄԵԱՑԱԿԱՆՅԱՆ

Մակերեսի թթվահիմնային տիտրման մեթոդով ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացմամբ դիմերիզացման կատալիզատորների՝ $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ նաև ZnO -ի մակերեսներին հիմնային կենտրոնների ձևավորումը: Ցույց է տրված, որ բարձր ջերմաստիճանային մշակումը բարձրացնում է հիմնային կենտրոնների կոնցենտրացիան:

Ուսումնասիրված է O_2 , CO_2 և ջրի գոլորշիների ազդեցութունը հիմնային կենտրոնների կոնցենտրացիայի վրա: Ռենտգենֆազային անալիզի մեթոդով ցույց է տրված, որ ալկալիական օքսիդ—ցինկ օքսիդ համակարգի բարձր ջերմաստիճանային մշակումը բերում է նոր ֆազի առաջացման:

THE SURFACE BASICITY OF DIMERIZATION CATALYSTS OBTAINED DURING METHANE CATALYTIC OXIDATION

L. M. MUSSOYAN and R. A. MNATSAKANIAN

By means of acid-base titration method the formation of basic centres on the surface of dimerization catalysts $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$, also ZnO obtained during methane catalytic oxidation in the presence of above-mentioned catalysts has been studied. When they are subjected to high-temperature treatment an increase in basic centres concentration occurs.

The influence of O_2 , CO_2 and water vapours on basic centres concentration has been studied. The high-temperature treatment brings to the formation of a new phase in the alkaline oxide/ ZnO system which has been established by X-rays diffraction analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Pitchal R., Klier K. — Catal. rev.—SCI. ENG., 1986, 28 (1), p. 13.
2. Григорян Э. А.—Усп. хим., 1984, т. 53, с. 347.
3. Keller G. E., Bhasin M. M. — J. Catal., 1982, v. 73, № 1, p. 9.
4. Ito T., Lunsford J. H. — Nature (London), 1985, v. 314, № 6013, p. 721.
5. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Удуд В. Н., Ходаков Ю. С.—Усп. хим., 1988, т. 57, вып. 3, с. 387.
6. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я.—Высокоselectивные катализаторы окисления углеводородов. М., Химия, 1988, с. 165.
7. Вострокнутова Э. Н., Штейнман А. А.—Кив. и кат., 1972, т. 13, с. 324.
8. Matsuura L., Utsami I., Nakai M., Doi T. — Chem. Lett., 1986, № 11, p. 1981.
9. Валасяня Т. А., Алиев Р. К.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, с. 94.
10. Танабя К.—Твердые кислоты и основания. М., Мир, 1973, с. 49.
11. Zhang H. S., Wang J. X., Dariscoll D. J., Lunsford J. H. — J. Catal., 1988, v. 112, № 1, p. 366.
12. Каталог ASTM.
13. Топчиева К. В.—Проблемы кив. и кат., 1960, т. 10, с. 247.
14. Варданян И. А., Налбандян А. Б.—Усп. хим., 1985, т. 54, вып. 6, с. 903.
15. Сеттерфилд Ч.—Практический курс гетерогенного катализа. М., Мир, 1984, с. 219.
16. Мурадян А. А., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.—Арм. хим. ж., 1988, № 1—2, т. 41, с. 5.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 8—14 (1993 г.)

УДК 541.124.7+524.944.03+66.040.27

ПРЕВРАЩЕНИЕ ХАЛЬКОПИРИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СМЕСИ ХЛОРА И МЕТАНА

А. А. МАНТАШЯН, В. А. МАРТИРОСЯН, А. В. ЗАПРОСЯН и К. А. МАНТАШЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VI 1992

Показано, что при воздействии смесью хлора с метаном в проточных условиях на халькопирит наблюдается превращение с образованием элементарной серы,