

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՓԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.128.13

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РЕАКЦИИ АКТИВАЦИИ  $C_1-C_4$   
УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАРБИДЕ ВОЛЬФРАМА

Ս. Ս. ԳՍԿԱՅԱՆ և Շ. Կ. ՕԳԱՆԵՅԱՆ

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН  
Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VII 1998

Изучена активация  $CH_4$ ;  $C_3H_8$ ;  $n-C_4H_{10}$  и  $i-C_4H_{10}$  углеводородов на WC.

Методом вымораживания радикалов с применением ЭПР установлено, что в системе  $RH + WC$  в присутствии следов кислорода температурный предел обнаружения перекисных радикалов сдвинут в сторону низких температур примерно на  $250-300^\circ$  по сравнению с таковым в газофазной реакции  $RH + O_2$ . Рассчитано значение энергии активации выхода радикалов из углеводородов:  $E_{C_4} = 82,6$ ,  $E_{C_3} = 61,5$  кДж/моль. Показано, что в процессе активации углеводородов основными являются реакции:

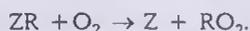


Рис. 2, библиографические ссылки 17.

Карбиды некоторых металлов [1,2] проявляют каталитическую активность при активации водорода, близкую к активности благородных металлов Pt, Pd и др. Активация водорода на карбидах металлов и использование этого обстоятельства для восстановления различных соединений хорошо изучены. В работах [3,4] показано, что в присутствии карбидов скорость реакции восстановления оксидов металлов водородом существенно увеличивается, а температура начала процесса восстановления

понижается. В работе [5] изучена активация пропана на WC и использован этот процесс в реакции восстановления  $Fe_2O_3$ . Активация других углеводородов на карбидах не изучена.

В настоящей работе методом ЭПР изучен процесс активации  $CH_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $n-C_4H_{10}$  и  $i-C_4H_{10}$  на WC в интервале температур 600-750К. Процесс изучался в присутствии кислорода, что способствовало образованию радикалов и регистрации их методом ЭПР [6].

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на проточной установке. Реактор — кварцевая трубка диаметром 0,015 м — был вертикально расположен в электропечи, температура которой регулировалась с помощью терморегулятора "КВП1-503" с точностью до  $\pm 1^\circ$ . Реакционная смесь быстрой струей проходила через реактор с катализатором и направлялась на пальцеобразный отросток сосуда Дьюара с жидким азотом (77К), находящийся в резонаторе ЭПР. Радикалы замораживались при этой температуре. Для улучшения условий вымораживания и стабилизации радикалов к реакционной смеси добавляли углекислый газ.

Опыты проводились со смесью  $RH:CO_2 = 1:1$ . Давление смеси в реакционной зоне составляло  $10^{-2}$  Торр. Кислород подавался в количествах менее 1% от смеси углеводорода с углекислым газом. Кислород подавался с целью увеличения выхода радикалов с поверхности в объем.

Согласно данным [5], пропан на поверхности карбидов активируется как водород и осуществляет реакции восстановления неорганических оксидов при низких температурах, а в работе [9] отмечается, что в присутствии избытка водорода небольшие количества кислорода мало влияют на процесс активации. Исходя из этого мы предполагаем, что в наших условиях 1% кислорода практически не влияет на процесс активации.

Катализатор был приготовлен следующим образом: из дисперсных порошков  $SiO_2$  и WC готовились таблетки толщиной 0,5 мм, затем на поверхность таблетки наносился (осаждался из спиртовой суспензии) тонкий слой порошка WC ( $d = 0,1$  мм). Таблетки катализатора после высушивания в токе водорода при  $T = 500K$  помещались на кварцевую сетку в центральной части реактора.

## Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что во всех экспериментах, проводимых при 600-720К, обнаруживаются алкилперекисные радикалы, концентрация которых увеличивается с ростом температуры. В отсутствие кислорода радикалы не обнаруживаются. При этих температурах без катализатора радикалы также не обнаруживаются. Это означает, что радикалы образуются благодаря активации углеводородов на поверхности катализатора — карбида вольфрама. Количественные измерения показывают, что стационарная концентрация радикалов в зоне реакции составляет  $10^9-10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Как показано в работе [6], в условиях нашего эксперимента время газофазного элементарного акта продолжения цепи ( $\tau$ ) намного превышает время контакта ( $\tau/t_k = 10^3-10^4$ ), т.е. цепное превращение углеводородов в объеме не может играть существенную роль и поэтому детектируемые перекисные радикалы в основном являются первичными активными центрами процесса. Как видно из рис.1, накапливаемые (за время опыта 30 мин в линейной области накопления радикалов) и детектируемые концентрации

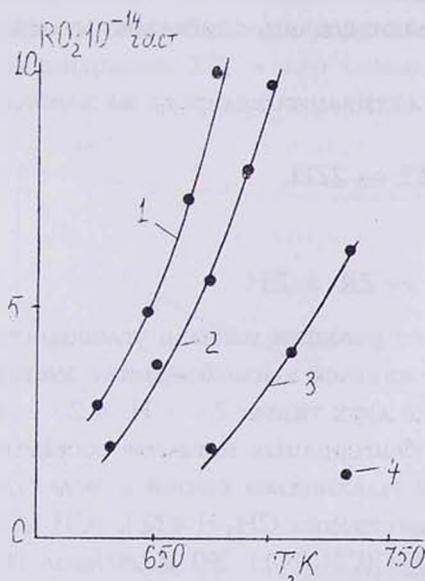


Рис.1. Зависимость выхода радикалов от температуры. 1 —  $C_4H_{10}$ , 2 —  $i-C_4H_{10}$ , 3 —  $C_3H_8$ , 4 —  $CH_4$ .

радикалов для разных углеводородов обнаруживаются при различных температурах. Если в случае бутана и изобутана они обнаруживаются при 625-640К, то в случае пропана — при 670К, а метана — при 725К. Наблюдаемая зависимость обусловлена двумя факторами: 1 — значениями энергии разрываемой связи С-Н в молекулах углеводородов; 2 — значениями энергии связи углеводородного радикала с активными центрами поверхности. Именно этим вторым фактором можно объяснить, что темпера-

турный предел обнаружения радикалов у бутана на 20 градусов ниже, чем у изобутана, несмотря на то, что энергии разрываемой С-Н связи в молекуле  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  на 42 кДж/моль меньше, чем в нормальном бутане.

Исходя из экспериментальных данных по температурной зависимости накопления радикалов (рис.1) рассчитаны значения эффективной энергии активации образования радикалов, выходящих в объем. Получены следующие значения:  $E_{C_4} = 82,6$ ;  $E_{C_3} = 61,5$  кДж/моль.

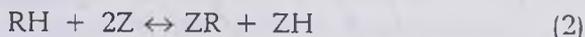
В работе [7] показано, что на стенках кварцевого реактора протекает реакция  $\text{RH} + \text{O}_2$  с последующим выходом активных центров ( $\text{RO}_2$  и  $\text{HO}_2$ ) в объем. Нижний температурный предел обнаружения радикалов в работе [7] примерно на 70-100° выше, чем в данной работе. Специальными опытами показано, что в условиях нашего эксперимента (пониженные концентрации  $\text{O}_2$ ) в отсутствие катализатора реакция  $\text{RH} + \text{O}_2$  не протекает с заметной скоростью, и радикалы в детектируемых количествах не накапливаются. С повышением температуры  $T > 850\text{K}$  протекает объемная реакция зарождения радикалов с энергией активации для  $\text{C}_3\text{H}_8$  301,6 кДж/моль, что равно эндотермике [8] гомогенной реакции зарождения.

Полученные данные позволяют сделать определенные выводы о механизме процесса.

По аналогии с механизмом активации водорода на карбидах [9-11]

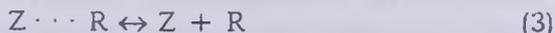


можно написать реакцию



Движущей силой протекания реакции распада углеводорода на поверхности карбида может явиться высвобождение энергии в результате образования связей двух типов:  $\text{Z} \cdots \text{H}$  и  $\text{Z} \cdots \text{R}$ . Энергия связи  $\text{Z} \cdots \text{H}$  в случае благородных металлов составляет 265 кДж/моль [12]. Энергия распадающихся связей в молекулах углеводородов составляет соответственно  $\text{CH}_3\text{-H}$  422,1,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-N}$  390,  $(\text{CH}_3)_3\text{C-N}$  380,  $(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{H-N}$  390 кДж/моль [13]. Таким образом, если энергия связи  $\text{Z} \cdots \text{R}$  составляла бы ~125 кДж/моль, то реакция (2) протекала бы самопроизвольно, практически без энергетических затрат.

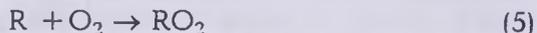
Часть углеводородных радикалов может десорбировать в объем, при этом энергия десорбции может быть больше энергии связи  $Z \cdots R$



Однако, как предполагается в работе [14], этот процесс будет ускоряться в присутствии кислорода. Затрата энергии на генерацию органических перекисных радикалов по реакции (4)



на десятки  $\text{кДж/моль}$  меньше энергии, необходимой для прямой десорбции с поверхности по реакции(3), т.к. теплоэффект реакции (5) ( $105\text{-}126 \text{ кДж/моль}$ ) будет частично компенсировать



энергию десорбции радикалов с поверхности.

С целью доказательства реальности реакции (2) были проведены эксперименты с добавками  $H_2$  и  $He$ , что, согласно реакциям (1) и (2), должно повлиять на процесс выхода радикалов с поверхности в объем. Согласно реакциям (1) и (2), в присутствии  $H_2$  равновесие в (2) должно быть сдвинуто в сторону рекомбинации радикалов, что приводит к уменьшению концентрации  $ZR$ , и тем самым выходящая в объем концентрация радикалов должна уменьшаться. Данные на примере пропана с добавками  $He$  и  $H_2$  приведены на рис.2.

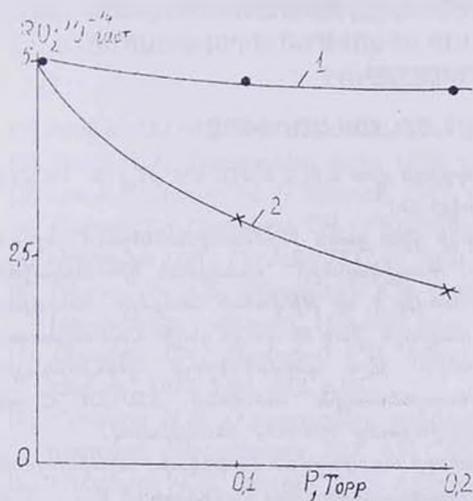


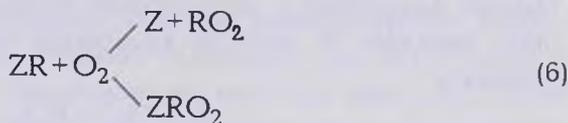
Рис.2. Зависимость выхода радикалов от добавок: 1 —  $He$  2 —  $H_2$   $T=650\text{K}$ .

радикалов должна уменьшаться. Данные на примере пропана с добавками  $He$  и  $H_2$  приведены на рис.2.

Из рисунка видно, что добавки инертного газа  $He$  практически не влияют на процесс выхода радикалов, в то время как добавки  $H_2$  понижают концентрацию алкилперекисных радикалов.

Во всех опытах радикалы  $HO_2$  в объеме не обнаруживаются. Радикалы

HO<sub>2</sub> не обнаруживаются также при полной замене RH водородом, несмотря на то, что в продуктах реакции обнаруживается вода, т.е. протекает реакция  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  на поверхности. По-видимому, можно предполагать, что, RO<sub>2</sub> лучше десорбируется в объем, чем HO<sub>2</sub>, т.к. согласно работе [9], HO<sub>2</sub> на поверхности быстро распадается. В работах по гетерогенному распаду H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии парафиновых углеводородов [15,16] показано также, что концентрация радикалов RO<sub>2</sub> превышает концентрацию радикалов HO<sub>2</sub>. Авторы считают, что выход алкилпероксидных радикалов с поверхности в объем осуществляется по реакции (6).



Об этом свидетельствуют также работы по радикальному гетерогенному распаду надкислот, где показано, что при одинаковых условиях скорость накопления радикалов HO<sub>2</sub> на порядок меньше скорости накопления радикалов RO<sub>2</sub> [17].

Полученные данные свидетельствуют о существенной активации углеводородов на поверхности карбида, а также об основной роли реакции (2) в этих процессах.

### ՎՈՒՅՐԱՄԻ ԿԱՐԲԻԴԻ ՎՐԱ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՈՒ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

#### Պ.Ս. ՂՈՒԿԱՅԱՆ և Ծ.Կ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է վոլֆրամի կարբիդի վրա CH<sub>4</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> և i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ածխաջրածինների ակտիվացման ռեակցիան:

Ապացուցվել է վոլֆրամի կարբիդի վրա ցածր ջերմաստիճաններում նշված ածխաջրածինների տրոհման վաստը: Ռադիկալների սառեցման կինետիկական եղանակով, էՊՈ-ի կիրառմամբ հաստատվել է, որ թթվածնի հետքերի առկայության դեպքում  $RH + WC$  սխտեմից գազային ֆազ են դուրս գալիս համապատասխան ալկիլպերօքսիդային ռադիկալները: Այս պայմաններում պերօքսիդային ռադիկալների հայտնաբերման ջերմաստիճանային սահմանը 250-300° C -ով ավելի ցածր է, քան նրանց ուղղակի առաջացումը  $RH + O_2$  ռեակցիայով:

Հաշվվել է պերօքսիդային ռադիկալների առաջացման էֆֆեկտիվ ակտիվացման էներգիաների արժեքները, որոնք համապատասխանաբար հավասար են E<sub>C<sub>4</sub></sub> - 82,6 E<sub>C<sub>3</sub></sub> - 61,5 կՋոուլ/մոլ:

Յույց է տրվել, որ ածխաջրածինների ակտիվացման պրոցեսում հիմնականը հետևյալ ուսակցիաներն են՝



որտեղ Z-ը մակերեսային ակտիվ կենտրոնն է:

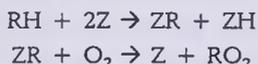
## INVESTIGATION OF C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> HYDROCARBON ACTIVATION REACTION ON TUNGSTEN CARBIDE BY ESR METHOD

P. S. GUKASSYAN and Tz. K. HOVHANNESYAN

Activation reactions of CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> hydrocarbons on tungsten carbide were studied. At low temperatures the mentioned hydrocarbons appeared to undergo decomposition on tungsten carbide. Applying ESR it was established by radicals freezing method that respective alkyl peroxy radicals pass into gas from RH+TC system if trace amounts of oxygen are present. At these conditions peroxy radicals are detected at temperatures lower by 250-300°C than in case of their generation directly by RH+O<sub>2</sub> reaction.

Efficient activation energy for peroxy radicals' formation was accounted to be equal to: E<sub>C<sub>4</sub></sub> = 82,6 kJ/mol, E<sub>C<sub>3</sub></sub> = 61,5 kJ/mol.

The following reactions were shown to take place:



where Z is the surface active centre.

It was shown also that the concentration of radicals passed into gas from surface is being decreased by the effect of hydrogen.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Muller J.M.; Gault F.G. // Bull. Soc. Chim. France, 1970. v.2, p.416.
- [2] Bohm H. // Electrochim. Acte, 1970. v.15. p.1273
- [3] Lev R.B.; Budart M. // Science, 1973. v.181, p.471.
- [4] Клымак З.А., Самсонов Т.В. // Кинетика и катализ, 1970, т.11, вып 6, с.1394.
- [5] Оганесян Ц.К., Гукасян П.С. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №5, с.267.
- [6] Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Изд. АН Арм. ССР, 1975, с.259
- [7] Гарибян Т.А., Григорян Р.Р., Манташян А.А., Налбандян А.Б. // Арм. хим. ж., 1972, т.25, №2, с.95.
- [8] Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958, с.393.
- [9] Ильченко Н.И., Долгих Л.Ю. // Кинетика и катализ, 1985, т.26, вып.4, с.902.
- [10] Оганесян Ц.К., Гукасян П.С. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №1, с.50.

- [11] *Оганесян Ц.К., Гукасян П.С.* // Арм. хим. ж., 1990, т.43, №1, с.3.
- [12] *Оливе Г.Х., Оливе С.* Химия каталитического гидрирования СО. М., Мир, 1987, с.242.
- [13] *Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л.* Энергия разрыва химической связи. М., Изд. АН СССР, 1962, с.215
- [14] *Рогинский С.З.* Гетерогенный катализ. М., Наука, 1979, с.322
- [15] *Арутюнян А.Ж., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* // Химическая физика, 1986, т.5, №8, с.1118.
- [16] *Элчян А.М., Григорян Г.Л.* // Химическая физика 1990, т.9, №5, с.639.
- [17] *Налбандян А.Б., Варданян И.А.* Современное состояние проблемы газо-фазного окисления органических соединений. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1986, с.227