

АКТИВАЦИЯ ВОДОРОДА И ПРОПАНА НА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АКТИВИРОВАННОМ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ КАРБИДЕ ТИТАНА

П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: petros@ichph.sci.am

Поступило 21 XI 2013

Изучен процесс выхода пероксидных радикалов с поверхности в объём в реакции окисления пропана на предварительно активированном нестехиометрическом карбиде титана. Методом ЭПР показано, что модифицированный образец проявляет парамагнитные свойства. Установлено, что нижний температурный предел обнаружения радикалов при этом примерно на 15-20 градусов ниже, чем на стехиометрическом карбиде. Рассмотрен механизм совместной одновременной активации углеводорода и кислорода на этой новой активной фазе.

Рис. 3, библи. ссылок 12.

Известно, что внедрение атома углерода в структуру некоторых металлов придаёт им каталитическую активность, схожую с благородными металлами [1,2]. В частности, в работах [3,4] показано, что на различных карбидах водород и углеводороды активируются так же, как и на платине. В работе [5] изучена каталитическая активность карбидов титана (TiC , $\text{TiC}_{0.8}$, $\text{TiC}_{0.6}$). Показано, что активность катализатора меняется в зависимости от дефицита углерода в карбидной подрешетке катализатора. Согласно [5,6], карбиды с меньшим содержанием углерода более активны, чем соответствующие стехиометрические. Поиск условий, приводящих к увеличению каталитической активности этих соединений, является актуальным, т. к. эти соединения применяются в различных окислительных и гидрогенизационных процессах и могут быть заменителями платиновых катализаторов. В настоящее время [7] синтезируются карбиды с более развитой поверхностью, однако они в окислительной среде теряют свою активность. В работе [8] показано, что в режиме воздействия цепной газофазной реакцией медленного окисления угле-

водородов и водорода на порошкообразном TiO_2 последний подвергается превращению, при этом наблюдается образование TiO_{2-x} . Установлено, что каталитическая активность новой фазы больше, чем у исходного образца. В работе [5] показано, что $\text{TiC}_{0,6}$ под влиянием цепной реакций окисления водорода со временем увеличивает свою активность, достигая предельного значения, а активная фаза (АФ) одновременно содержит как карбидную, так и оксидную фазу.

Исходя из вышесказанного в данной работе поставлена задача на примере реакций низкотемпературного окисления пропана и водорода изучить выход реакционных цепей с поверхности в объём на АФ — т.е. на предварительно активированном нестехиометрическом карбиде титана, а также с помощью ЭПР и кинетических методов вымораживания радикалов [9] исследовать парамагнитные свойства модифицированного образца и кинетические закономерности накопления радикалов. Полученная информация позволит расширить область применения нестехиометрических карбидов.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на проточной вакуумной установке. Цилиндрический кварцевый реактор длиной 16 см и диаметром 1.5 см был установлен в электропечи, температура которой регулировалась с помощью терморегулятора КВП-503. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0.5\text{K}$. Парамагнитные свойства твёрдого образца, а также радикалы изучались методом электронного парамагнитного резонанса на радиоспектрометре "SE/X-2543" в области 3000-4000 Эрс, при частоте $\nu = 9.39 \text{ ГГц}$.

Катализатор был приготовлен следующим образом: из дисперсного порошка активированного клиноптилолита готовились таблетки с максимальным размером (5×5) мм, толщиной 0.5 мм. Затем на их поверхность из спиртовой суспензии осаждался тонкий слой порошка АФ (0.05-0.1 мм.). Две таблетки исследуемого образца устанавливались вертикально на пирексовую сетку параллельно друг другу на расстоянии 5 мм. Реакционная смесь струей ($\tau_k = 0.1 \text{ с}$) проходила через реактор с катализатором и направлялась на пальцеобразный отросток сосуда Дьюара с жидким азотом. Последний находился в резонаторе радиоспектрометра ЭПР. Опыты проводились со смесями $\text{P}_{\text{H}_2} : \text{P}_{\text{CO}_2} : \text{P}_{\text{O}_2} = 1 : 1 : 0.1$ и $\text{P}_{\text{C}_3\text{H}_8} : \text{P}_{\text{CO}_2} : \text{P}_{\text{O}_2} = 1 : 1 : 0.1$. Давление смеси в реакционной зоне составляло 0.05 Торр.

Водород, пропан и кислород (чистотой 99.8%) заранее собирались в разные стеклянные колбы и во время опытов под нужным давлением и с определенным соотношением подавались в заранее вакуумированный и нагретый реактор.

Результаты и их обсуждение

В области температур 540-720 K на активированном карбиде (АФ) изучена реакция окисления водорода. Уместно отметить, что АФ в этих условиях практически не окисляется и не восстанавливается. Хроматографический анализ газовой фазы показывает, что углеродсодержащие соединения в ходе процесса в заметных количествах не образуются.

Интересными могут оказаться данные по ЭПР-исследованию АФ. Следует отметить, что ЭПР — очень мощный метод исследования точечных дефектов и дефицитных состояний подрешётки в сложных твёрдофазных соединениях. Дело в том, что соединения, где спины электронов, осуществляющих химическую связь, спарены, не имеют сигнала ЭПР. Потому свободные от дефектов идеальные кристаллы диамагнитны. Воздействие реакции окисления пропана на структуру таких соединений должно привести к появлению точечных дефектов и парамагнитных центров. Это показано на примере реакции медленного окисления пропана в реакторах с соевым покрытием, где установлено, что химически активные радикалы H , HO_2 , CH_3O_2 , взаимодействуя с покрытием, приводят к его структурному и химическому изменению [10].

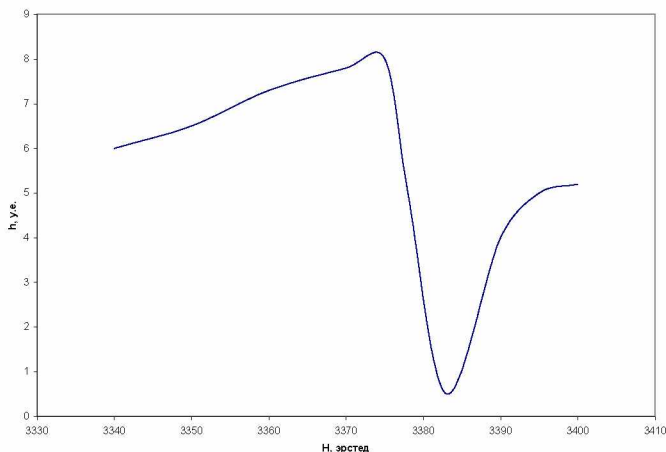


Рис. 1. ЭПР спектр АФ при $\nu = 9.39$ ГГц.

На примере реакции окисления водорода и пропана на этом катализаторе изучен процесс выхода пероксидных радикалов с поверхности в объем. На рис. 2 приводятся спектры ЭПР радикалов, полученных из реакции окисления водорода (рис. 2а) и реакции окисления пропана (рис. 2б). Следует отметить, что, хотя окисление водорода начинает протекать при низких температурах, тем не менее радикалы в заметных количествах накапливаются лишь при температурах выше 700 K. Другая картина наблюдается в случае окисления пропана. Исследования показали, что во всех экспериментах обнаруживаются алкилпероксидные

радикалы. Судя по числу линий и ширине расщепления первый из них принадлежит гидропероксидным радикалам (рис. 2а), а второй — алкил-пероксидным (рис. 2в) [9].

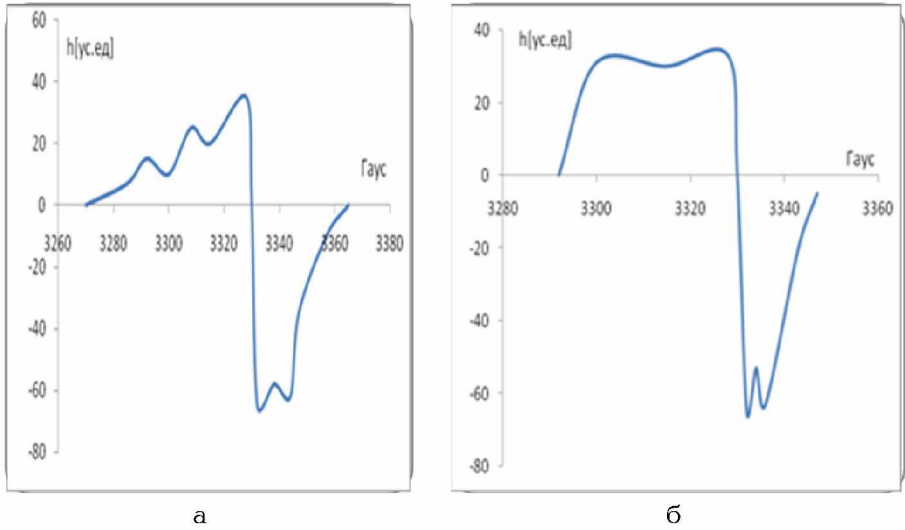


Рис. 2. ЭПР спектр радикалов: а – HO_2 , в – RO_2 при $\nu = 9.39 \text{ ГГц}$.

Попытки обнаружения гидропероксидных радикалов в реакции окисления пропана (в области температур $640\text{-}700\text{ K}$) не увенчались успехом. Нами проведены также холостые эксперименты, в которых было показано, что в отсутствие кислорода или катализатора во всем изучаемом интервале температур радикалы не обнаруживаются.

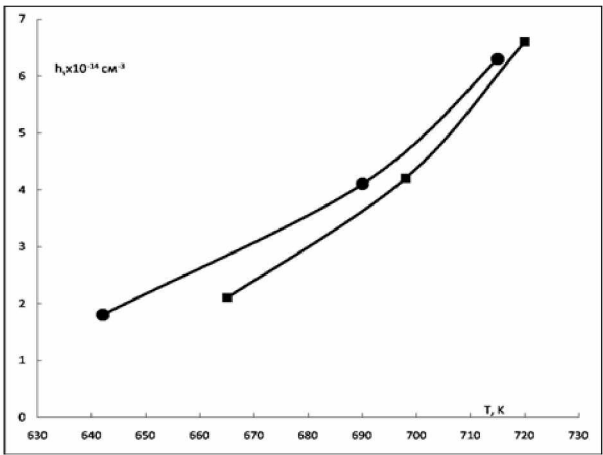


Рис. 3. Зависимость выхода радикалов от температуры при $P_{\text{C}_3\text{H}_8}:P_{\text{CO}_2}:P_{\text{O}_2}=1:1:0.1$; $P_{\text{общ}} = 0.05 \text{ Торр}$. ● – катализатор – АФ, ■ – катализатор – WС.

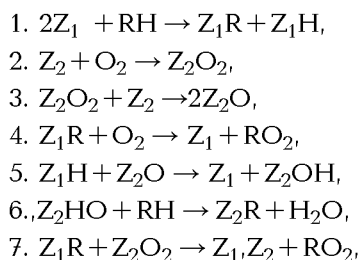
Из рис. 3 видно, что полученный новый катализатор более активен, чем такой активный катализатор как WС. Нижний температурный пре-

дел обнаружения радикалов примерно на 15-20 градусов ниже, чем на втором катализаторе.

Исходя из экспериментально определенной температурной зависимости накопления радикалов (рис. 3) построена зависимость $(\lg h_{\text{sig}} - \frac{1}{T})$ и рассчитаны значения эффективной энергии активации образования радикалов, выходящих в объем.

Установлено, что процесс выхода пероксидных радикалов с поверхности в объем в случае АФ происходит со значением энергии активации примерно 56.3 кДж/моль, а в случае WC значение энергии активации примерно на 12 кДж/моль выше, чем на АФ. Следует отметить, что объемная реакция зарождения радикалов без катализатора протекает при сравнительно высоких температурах со значением энергии активации больше чем 200 кДж/моль. Движущей силой низкотемпературного выхода реакционных цепей с поверхности в объем в присутствии катализатора, на наш взгляд, может явиться энергия, высвобожденная при протекании поверхностной цепной реакции окисления пропана.

Примерный механизм совместной одновременной активации углеводорода и кислорода на новой активной фазе можно представить следующим образом:



где Z_1 — активные центры карбида, а Z_2 — активные центры оксида.

Выход радикалов с поверхности в объем происходит по реакциям 4 и 7.

По-видимому, можно предполагать, что RO_2 лучше десорбируется в объем, чем HO_2 , т. к., согласно данным [11], HO_2 на поверхности быстро распадается. Ранее нами было показано также, что активированный карбид можно успешно использовать для гидрирования СО методом спилловера водорода [12].

Таким образом, АФ — заранее активированный нестехиометрический карбид титана, успешно активирует водород и пропан, и может быть использован для низкотемпературной генерации активных радикалов. В результате этого открываются новые перспективы применения нестехиометрических карбидов.

ՆԱԽԱԳԵՍ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՏԻՏԱՆԻ ՈՉ ԱՏՈՑԻՄԵՏՐԻԿ ԿԱՐԲԻԴԻ ՎՐԱ
ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ՊՐՈՊԱՆԻ ԱԿՏԻՎԱՑԻՄՆ

Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ ջրածնի այրման ռեակցիայով նախապես ակտիվացված տիտանի ոչ ստեխիոմետրիկ կարբիդը ցուցաբերում է որոշակի ակտիվություն ռադիկալների հետերոգեն-հոմոգեն ստացման գործընթացում: Ցույց է տրվել նաև, որ ստացված ակտիվ ֆազը ցուցաբերում է պարամագնիսական հատկություն: Քննարկվել է ջրածնի և պրոպանի ակտիվացման մեխանիզմը՝ օգտագործելով ռադիկալների սառեցման կինետիկական մեթոդը:

ACTIVATION OF HYDROGEN AND PROPANE ON THE PRE-ACTIVATED
NONSTOICHIOMETRIC TITANIUM CARBIDE

P. S. GUKASYAN

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physical of NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail:petros@ichph.sci.am

The process of withdrawal of peroxide radicals from the surface to the volume of propane oxidation on pre-activated nonstoichiometric titanium carbide was studied. It has been established that the lower limit of radicals detection was 15-20 degrees lower than on the stoichiometric carbide. The mechanism of joint simultaneous activation of hydrocarbon and oxygen on this new active phase was considered.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Muller J.M., Gaulf F.G. // Bull. Soc. Chem. France, 1970, v. 2, p. 416.
- [2] Bohm H. // Electrochim Akta, 1970, v. 15, p. 1273.
- [3] Levy R.B., Boudart M. // Science. 1973, v. 181, p. 5471.
- [4] Selested J., Jakobsen C.J., Rokni S., Rostrup-Nielsen J.R. // J. Catalysts, 2001, v. 201, p. 206.
- [5] Оганесян Ц.К., Гукасян П.С., Налбандян А.Б. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №1-2, с. 50.
- [6] Оганесян Ц.К., Гукасян П.С. // Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №1, с. 3.
- [7] Nersisyan H.H. // Mater. Chem. Phys., 2005, v. 89, №1, p. 203.
- [8] Манташян К.А., Арсентьев С.Д. // Материалы 2-ой Научной конференции Армянского химического общества (с международным участием) «Новые материалы и процессы», 2010, Ереван-Горис, 4-8 октября, с. 133.
- [9] Налбандян А.Б., Манташян А.А. // Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1975, 258 с.
- [10] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №2, с. 201.
- [11] Ильченко Н.И. // Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 153.
- [12] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №2, с. 322.