

УДК 541.183:541.241.5

АЛЮМОСИЛКАТИ – СЕЛЕКТИВНІ КАТАЛІЗАТОРИ ОКИСНЕННЯ Н-АЛКАНІВ

Гомонай В.І., Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Баренблат І.О.

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Алюмосилікатні каталізатори – це змішані оксиди алюмінію і кремнію, які містять в якості активатора невелику кількість води. В ці каталізатори вводять і інші промотори: оксиди магнію, цирконію, фтористий бор та інші, але наявність їх на відміну від води не є обов'язковою для набуття алюмосилікатами характерних каталітичних властивостей [1]. З теоретичної точки зору важливим є в'яснення природи активної поверхні алюмосилікатних каталізаторів і механізму каталітичних перетворень на них.

Алюмосилікати – типові представники іонних кислотно-основних каталізаторів. Авторами [2,3] встановлено, що алюмосилікатні каталізатори вибірково можуть окислювати метан у формальдегід і максимальний вихід формальдегіду одержують на кислому алюмосилікаті. До складу алюмосилікатних каталізаторів, як природних так і синтетичних, входить кремній і алюміній у змінних співвідношеннях, і максимальна каталітична активність спостерігається при співвідношеннях Al:Si менше одиниці. Крім цього, на активність алюмосилікатів впливає хімічний стан та вміст в них води, а звідси й умови, при яких вода виділяється або приєднується до каталізатору [4]. Тому гідротермальною обробкою алюмосилікатів вдається збільшувати їх каталітичну активність за рахунок зміною сорбційного об'єму, питомої поверхні і середнього ефективного радіусу пор. Встановлено, що при гідротермальній обробці вільні Al_2O_3 і SiO_2 , які містяться в гелі, внаслідок перекоонденсації утворюють алюмосилікатну

структуру Si – O – Al, в результаті чого підвищується питома кислотність поверхні, яка вважається

відповідальною за каталітичну активність [5].

Мета даного дослідження – розробка високо селективних та високоактивних алюмосилікатних каталізаторів окиснення н-алканів у напівпродукти для органічного синтезу (альдегіди, кислоти, алкени). З цією метою була виготовлена серія взірців алюмосилікатів методом осадження з таким розрахунком, щоб в сухих взірцях вміст Al_2O_3 змінювався від 0,1 до 6%.

Методика приготування алюмосилікатів описана в [1]. Гель, що утворюється в процесі осадження дозрівав протягом 50 годин і після синерезису роздрібнювався на кусочки, відмивався дистильованою водою до повного видалення іонів SO_4^{2-} і натрію. Промитий гель сушився на повітрі при кімнатній температурі. Щоб визначити вплив температури на величину питомої поверхні та кислотність, взірці прожарювалися при різних температурах в інтервалі від 343 до 1070 K, відкачувались у вакуумі при 10^{-5} тор протягом 10 годин в ампулах на адсорбційних вагах Мак-бена, після чого на основі ізотерм адсорбції азоту і бензолу визначали величину питомої поверхні і пористість. Паралельно визначалась кислотність методом титрування в присутності індикаторів Гаммета [6].

На рис.1 приведені дані по зміні питомої поверхні алюмосилікатів, прожарених при різних температурах (температура прожарювання вказана на кривих) від вмісту оксиду алюмінію в них. Із

рисунку видно, що збільшення температури термічної обробки веде до зменшення питомої поверхні. Максимум на всіх кривих відповідає взірцям алюмосилікатів із вмістом Al_2O_3 у 4%. Такий хід кривих зміни питомої

поверхні від вмісту Al_2O_3 легко пояснити, якщо прослідити зміну об'єму пор від тих же параметрів (рис.2).

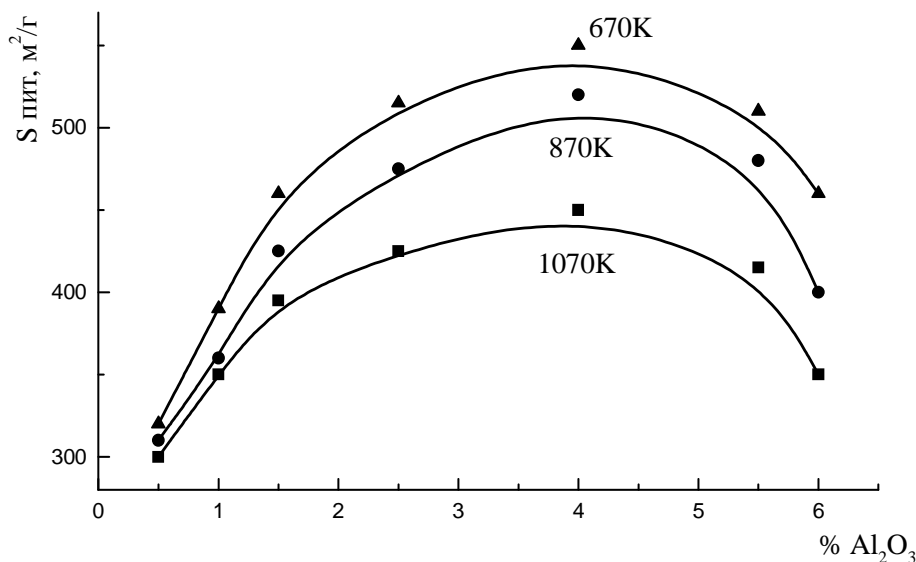


Рис.1. Залежність величини питомої поверхні від вмісту Al_2O_3 при різних температурах обробки.

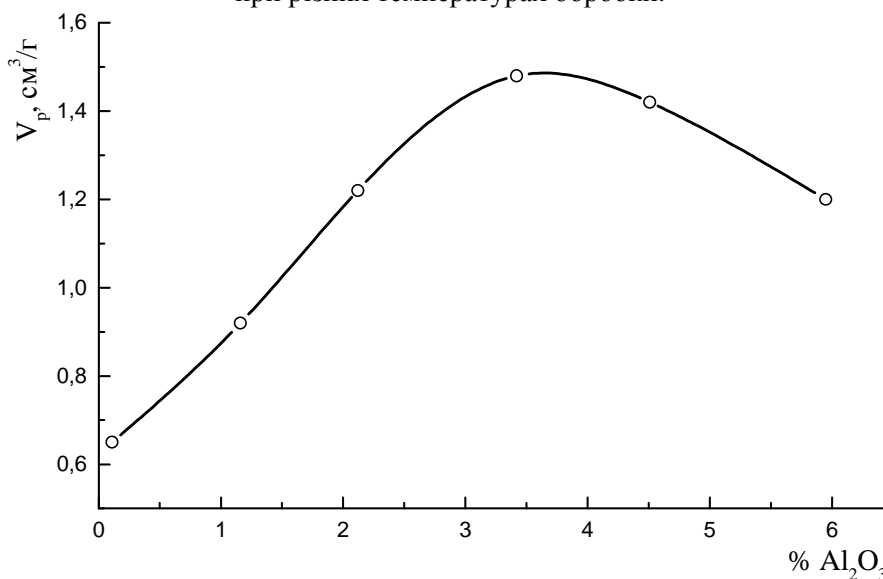


Рис.2. Зміна об'єму пор алюмосилікатів в залежності від вмісту оксиду алюмінію в них (прожарені при 870 K).

З рисунку 2 видно, що максимальний об'єм пор досягається при вмісті Al_2O_3 4%, і крива зміни об'єму пор має симпатний хід з кривою зміни величини питомої поверхні. Очевидно, найбільш пористий алюмосилікат

утворюється при оптимальному вмісті Al_2O_3 рівному 4%. Зміна вмісту Al_2O_3 в алюмосилікаті значно впливає і на розподіл активних центрів по кислотній силі і сумарну кислотність взірців (табл.1).

Таблиця 1
Розподіл активних центрів по кислотній силі і сумарної кислотності від вмісту Al_2O_3 в алюмосилікатах.

Каталізатор	Вміст Al_2O_3 , %	Функція розподілу по кислотній силі					Сумарна кислотність, ммоль/г
		+6,8÷+4,8	+4,8÷+3,3	+3,3÷+0,8	+0,8÷-2,4	-2,4÷-5,0	
АСК 1	0,11	0,12	0,02	0,01	-	-	0,60
АСК 2	1,16	0,21	0,03	0,02	0,01	-	0,84
АСК 3	2,12	0,32	0,12	0,05	0,02	-	1,20
АСК 4	3,42	0,43	0,22	0,09	0,03	0,02	1,50
АСК 5	4,51	0,63	0,34	0,11	0,05	0,03	1,80
АСК 6	6,16	1,00	0,50	0,20	0,16	0,12	2,90

У взірцях з малим вмістом Al_2O_3 (до 1 % мас.) практично відсутні сильні центри з $pK > -2,4$. Збільшення процентного вмісту Al_2O_3 сприяє зростанню як концентрації сильних кислотних центрів, так і загальній кислотності

поверхні. З рис.3 видно, що загальна кислотність поверхні майже лінійно збільшується із збільшенням процентного вмісту Al_2O_3 .

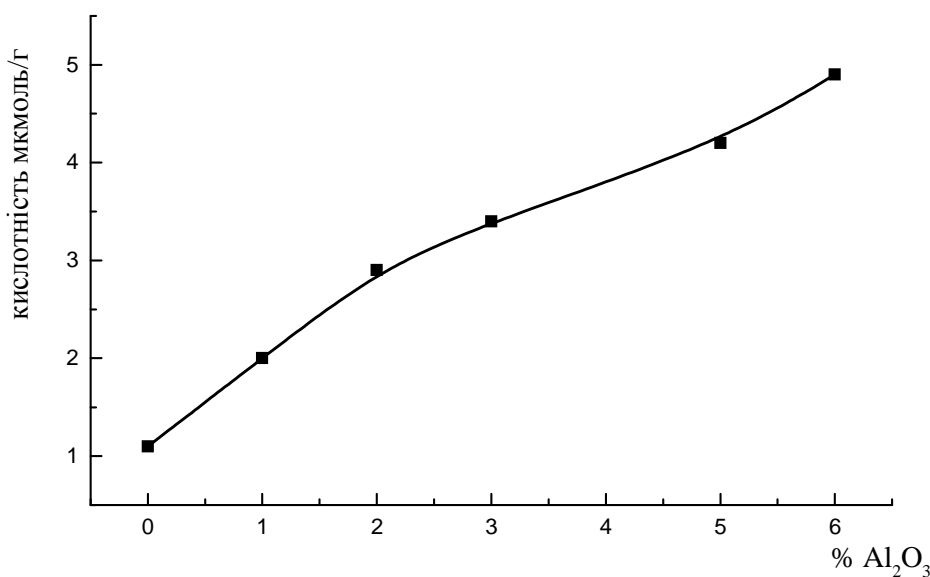


Рис.3. Залежність сумарної кислотності алюмосилікатів від вмісту Al_2O_3 (взірці прожарені при 873 K)

В роботі [7] авторами помічено аналогічне збільшення кислотності алюмосилікатів від вмісту Al_2O_3 аж до 12%, причому крива мала лінійну ділянку від 0 до 8% Al_2O_3 , а потім спостерігалось зменшення поверхневої кислотності із збільшенням Al_2O_3 . Таким чином, змінюючи співвідношення $Al_2O_3:SiO_2$ в алюмосилікатах

можна регулювати його фізико-хімічні властивості (поверхневу кислотність, величину питомої поверхні, радіус пор).

Каталітична активність алюмосилікатів із різним вмістом Al_2O_3 досліджувалась в реакції окиснення метану проточним та проточно-циркуляційним методами. Каталізатор засипався в реактор у вигляді

гранул діаметром зерен 2-3 мм. У всіх дослідях висота шару каталізатору і його вага були однаковими. Склад реакційної суміші змінювали в широких інтервалах, що дало змогу визначити порядки реакції по метану і кисню. Продуктами окиснення метану були CH_2O , CO і CO_2 , тому вивчали залежність швидкості утворення даних продуктів реакції від температури, часу контактування та складу реакційної суміші. Кінетичні

характеристики окиснення метану на алюмосилікатах подано в таблиці 2.

Каталізатор	Швидкість утворення продуктів реакції, $W \cdot 10^9 \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с}$			Селективність, %		
	CH_2O	CO	CO_2	CH_2O	CO	CO_2
АСК 1	2,0	2,1	4,9	22	23	54
АСК 2	4,3	3,2	3,4	39	29	31
АСК 3	6,9	4,6	2,4	50	33	17
АСК 4	8,0	5,5	1,7	53	36	11
АСК 5	4,2	6,6	1,4	34	54	11
АСК 6	2,0	7,3	0,9	20	72	9

Таблиця 2

Кінетичні характеристики окиснення метану на алюмосилікатах
($T=873 \text{ K}$, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$; $\tau = 2 \text{ с}$)

Із таблиці 2 випливає, що швидкість утворення формальдегіду і селективність по цьому продукту зростають із збільшенням вмісту Al_2O_3 , досягаючи максимального значення на АСК-4 із вмістом Al_2O_3 у 3,42%, а потім зменшуються. Відносно висока селективність по CH_2O досягається на АСК-4 (53 %), на якому максимальний вихід формальдегіду при 50-кратній циркуляції складає 14 %. Цей каталізатор має сумарну кислотність 1,5 ммоль/г і спрямовує процес окиснення метану переважно у бік утворення формальдегіду. Наявність на поверхні алюмосилікату сильних кислотних центрів і високої загальної кислотності сприяє збільшенню селективності по CO .

Отже, селективність алюмосилікатних каталізаторів в реакції окиснення метану визначається наявністю на поверхні кислотних центрів певної сили, яка в свою чергу залежить від вмісту Al_2O_3 в синтезованих каталізаторах. Аналогічну залежність селективності від поверхневої кислотності спостерігали автори [8] і на фосфатних каталізаторах. Із одержаних експериментальних даних випливає, що

окиснення метану на алюмосилікатних каталізаторах відноситься до типу кислотно-каталітичних гетерогенних реакцій і їх активність головним чином визначається кислотністю поверхні, яка залежить від вмісту Al_2O_3 .

Швидкість утворення різних продуктів окиснення метану підкоряється загальному кінетичному рівнянню:

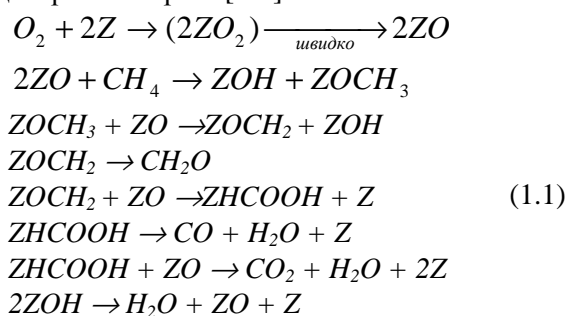
$$w_i = A_i [\text{CH}_4]^{n_1} [\text{O}_2]^{n_2} \exp(-E_i / RT) \quad (1.0)$$

де n_1 – порядок реакції по метану; n_2 – порядок реакції по кисню; A_i – перед-експонента, яка не залежить від температури.

При окисненні метану на алюмосилікатах порядки утворення CH_2O , CO і CO_2 по кисню лежать в межах $n_2 = 0,2 \div 0,4$, а порядки утворення цих же продуктів по метану трохи вище $n_1 = 0,7 \div 0,8$. Енергії активації продуктів лежать в межах: для CH_2O $E = 24 - 33$; для CO $E = 29 - 40$ і для CO_2 $E = 38 - 46 \text{ кДж/моль}$.

На основі одержаних даних можна вважати, що при невеликому вмісту кисню у реакційній суміші $[\text{CH}_4] \gg [\text{O}_2]$ відбувається

перед-активація молекули метану активним центром поверхні [ZO]:



Рівняння типу (1.0) може бути витлумачене на основі теорії про перебіг реакції на неоднорідній поверхні. На основі теоретичних розробок, запропонованих Г.І. Голодцем [9], якщо каталітичний процес здійснюється по стадійному механізму типу (1 – 8), то повинна виконуватись рівність, згідно якої сумарний порядок реакції по алкану і кисню дорівнює одиниці:

$$n_1 + n_2 = 1. \quad (1.2)$$

Тоді рівняння типу (1.1) слід розглядати як апроксимацію не степеневих рівнянь, які відповідають перебігу реакції в ідеальному адсорбованому шарі. При цьому n_1 і n_2 повинні змінюватись антибатно. Таким чином, як впливає із одержаних даних, величини порядків реакції по метану n_1 і кисню n_2 для вивчених алюмосилікатних катализаторів повністю відповідають цим умовам.

Література

1. Скарченко В.К. Аллюмосилікатные катализаторы. – Изд. АН УССР. – К. 1963
2. Стадник П.М., Гомонай В.И.: Роль поверхности сосуда при окислении метана. – Кинетика и катализ, 1963, Т.4., №3, С. 348-352
3. Ершов Б.М., Стадник П.М., Гомонай В.И.: Гетерогенно-гомогенное окисление метана на алюмосилікате. – Сб. Катализ и катализаторы, вып. 3. – Киев, Наукова думка, 1967, С. 110-120
4. Иванова А.С., Дзисько В.А., Проскуракова О.Б., Мороз Э.М.: Влияние соотношения компонентов и условий получения на физико-химические свойства системы $Al_2O_3 - SiO_2$. Кинетика и катализ. 1979, 20 №3, С. 812-817
5. Комаров С.В., Степанова Е.А.: Влияние гидротермальной обработки на свойства алюмосилікатных катализаторов в реакции крекинга нефтяных фракций. – Нефтехимия, 1979, 17, №6, С.878-885
6. Танабе К. Твердые кислоты и основания. Изд-во «Мир», М., 1973
7. Salvador A.R., Elorriaga J.B. – Efecto de las etapas de precipitacion e impregnacion en las propiedades de catalizadores de $SiO_2 - Al_2O_3$. – Afinidad, 1983, 40 №384, P. 156-160
8. Секереш К.Ю. Изучение физико-химических свойств и каталитической активности фосфатных катализаторов в реакции окисления метана. – Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н., К., 1978
9. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – Киев: Наукова думка, 1977, 146с.

ALUMOSILICATES IS SELECTIVE CATALYSTS OF OXIDIZATION OF N-ALCANES

Gomonaj V.I., Golub N.P., Szekeresh K.Ju., Barenblat I.O.

Synthesized almosilicates catalysts, studied their physical and chemical properties and resulted kinetic descriptions of oxidization of methane on almosilicates