

УДК 541.183: 541.241.5

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ОКИСНЕННЯ ЕТАНУ НА СКЛАДНИХ КОБАЛЬТ-НІКЕЛЬ-ФОСФАТНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМАХ

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

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

На сьогодні важливим напрямком каталізу є розробка нових активних і недорогих каталізаторів перетворення алканів в алкени внаслідок переходу хімічної промисловості на менш дефіцитну сировину – парафіни замість олефінів. Великий інтерес викликає пошук найбільш раціональних шляхів синтезу етилену як важливого напівпродукту органічного синтезу для виробництва синтетичних бензинів, полімерів, оксиду етилену тощо. Каталітичне окиснення насичених вуглеводнів успішно конкурує з існуючими традиційними процесами одержання алкенів: термічним крекінгом або каталітичним дегідруванням.

Тому пошук нових підходів для цілеспрямованого регулювання структурних, фізико-хімічних параметрів та створення відповідних умов для формування оптимальних поверхневих комплексів для одержання нових активних, високоселективних і дешевих каталізаторів парціального окиснення *n*-алканів є надзвичайно актуальною проблемою.

Встановлено [1-7], що особливостями групи каталізаторів типу $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ є сталість їх хімічного складу, широкий спектр зміни кислотних властивостей поверхні, мала рухливість кисню кристалічної ґратки. В змішаних оксидах, до складу яких входить декілька катіонів з різними зарядами, кислотні властивості посилюються, порівняно з окремо взятими простими оксидами і визначаються донорно-акцепторними властивостями катіонів, які входять в структуру складного оксиду [8, 9].

Метою даної роботи було синтезувати нові кислотні складні оксидні каталітичні системи на основі фосфатів кобальту і нікелю та вивчити їх каталітичну активність в реакції парціального окиснення C_2H_6 для одержання активного і високоселективного каталізатору перетворення етану в етилен.

Методика експерименту

Складні бінарні каталітичні системи на основі фосфату кобальту шляхом промотування його іонами нікелю синтезували згідно розробленої методики шляхом співосадження з відповідних нітратних солей [4]. При цьому вміст фосфатів кобальту та нікелю варіювали від 0,5% до 99,5%. Після відмивання, висушування на повітрі та термообробки при відповідних температурах (від 383K до 1173K) зразки піддавали хімічному та фізико-хімічному аналізу до і після термообробки з метою вивчення їх стійкості.

Дослідження каталітичної активності одержаних систем проводили при атмосферному тиску в реакції парціального окиснення етану на каталізаторах розміром зерен 1-2 мм в проточному реакторі, доповненому гартуючим пристроєм, в стаціонарних умовах. Вихідну газову суміш та продукти реакції аналізували хроматографічно та хімічними методами.

Процес окиснення етану вивчали в інтервалі температур 623 K–823 K та часу контактування 0,3–2,25 с. При цьому вихідна газова суміш містила етан та кисень у співвідношенні 1:1 (тобто 20% C_2H_6 та 80% повітря).

Одержані результати та їх обговорення

фосфатних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ приведена в табл.1.

Синтезована серія складних

Таблиця 1

Склад та позначення одержаних складних каталітичних систем

Система	Позначення зразка	Склад, % (мас.)
$x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	К-1	99,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-2	99,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-3	75,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 25,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-4	50,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-5	25,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-6	1,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-7	0,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Перетворення вуглеводню може здійснюватись як по гетерогенному, так і по гомогенно-гетерогенному механізму, коли каталітичний процес відбувається навіть у вільному об'ємі між зернами каталізатора або в його широких порах [3, 8]. Тому була проведена оцінка гомогенної складової перетворення етану, яка підтвердила, що до температури 873 K окиснення етану є виключно гетерогенним процесом і гомогенна складова не ускладнює перебіг реакції.

Основними газоподібними продуктами перетворення етану на синтезованих кобальт-нікель-фосфатних каталітичних системах є етилен, CO та CO_2 . В конденсаті, крім води, у відносно невеликих кількостях утворюються альдегіди (формальдегід та оцтовий) і кислоти (мурашина та оцтова). Утворення водню не зафіксовано в жодному випадку.

На процес утворення проміжних продуктів суттєво впливає висота шару каталізатора, оскільки, змінюючи її, можна виявити вторинні процеси, що відбуваються вздовж шару каталізатора: процеси розкладу та доокиснення проміжних продуктів реакції.

Встановлено, що по мірі збільшення висоти шару від 5 до 25 мм концентрація цільового продукту (C_2H_4) досягає максимуму, а при висоті шару більше 30 мм – знижується (рис. 1). Водночас, при висоті менше 20 мм селективність процесу за етиленом, альдегідами та кислотами є вищою, але

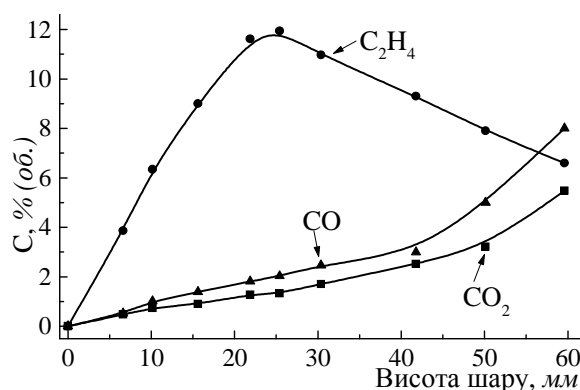


Рис. 1. Вплив висоти шару каталізатору на концентрацію газоподібних продуктів на зразку К-2 ($T=773\text{ K}$; $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{пов.}]=1:4$)

продуктивність меншою, і навпаки, при вищому шарі каталізатора конверсія етану суттєво зростає, супроводжуючись різким зниженням селективності за вказаними продуктами. Оптимальна висота шару каталізатора становить 20-25 мм, яка зумовлює протікання даної реакції в кінетичній області, ефективно запобігаючи подальшому розкладу та доокисненню продуктів парціального перетворення, що підтвердили й відповідні розрахунки кінетичних параметрів процесу (зокрема, енергії активації утворення продуктів реакції).

Встановлено, що помітної швидкості процес каталітичного окиснення етану набуває при температурах близько 673 K (рис. 2). При цьому концентрація етилену суттєво перевищує вміст інших продуктів, різко

зростаючи по мірі підвищення температури, і досягає максимального значення (12,2 об. %) при $T=773-803\text{ K}$. Конверсія етану на всіх зразках при цих температурах досягає 90%. Концентрації CO і CO₂ зростають по мірі підвищення температури у всьому досліджуваному інтервалі ($T=623-823\text{ K}$), супроводжуючись їх різким зростанням вище температури 773 K.

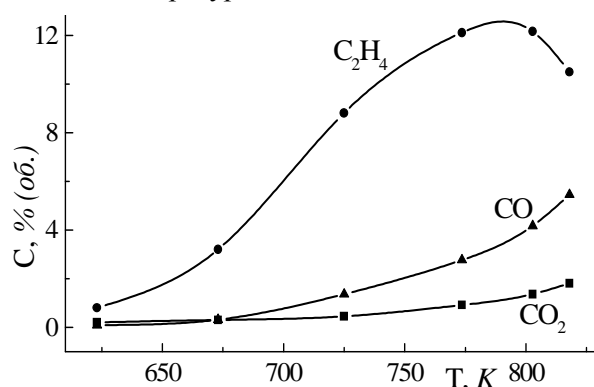


Рис. 2. Вплив температури на концентрацію газоподібних продуктів на зразку К-5 ($\tau=2,25\text{ c}$; $[C_2H_6]:[пов.]=1:4$)

Криві селективностей утворення C₂H₄, CO і CO₂ в залежності від температури підтверджують (рис. 3), що селективність за етиленом залишається сталою в інтервалі температур 623–803 K у всій синтезованій серії складних фосфатних каталізаторів, досягаючи максимального значення вже при низьких температурах (навіть при початковій температурі реакції). Помітне зростання селективності за CO і CO₂ спостерігається вище $T=803\text{ K}$ внаслідок процесу доокиснення C₂H₄. Криві утворення

альдегідів і кислот мають чітко виражені максимуми при $T=723\text{ K}$, але їх концентрації є низькі (0,1÷0,3 об. %). Оптимальна температура досліджуваного процесу для одержання етилену відповідає 773 K.

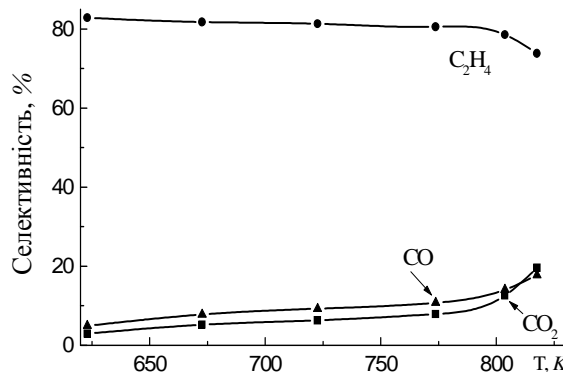


Рис. 3. Вплив температури на селективність утворення газоподібних продуктів реакції на зразку К-6 ($\tau=2,25\text{ c}$; $[C_2H_6]:[пов.]=1:4$)

Дослідження впливу часу контактування вихідної газової суміші на процес парціального окиснення етану здійснювали при сталій температурі ($T = 773\text{ K}$) в інтервалі $\tau = 2,25 - 0,3\text{ c}$. Одержані результати свідчать, що характер кривих утворення продуктів перетворення етану при вибраних умовах відрізняється. Зокрема, утворення етилену на всіх синтезованих кобальт-нікель-фосфатних системах проходить через точку максимуму і досягає свого граничного значення при $\tau=1,5\text{ c}$. Максимальна концентрація етилену досягається на зразку К-6 (1% $Co_3(PO_4)_2 \cdot 99\% Ni_3(PO_4)_2$) і становить 14,2 об. % (табл.2).

Таблиця 2

Вплив часу контактування на концентрацію газоподібних продуктів окиснення етану на каталізаторі К-6 ($T=773\text{ K}$; $[C_2H_6]:[пов.]=1:4$)

№ п/п досліді	Час контактування τ , c	Склад продуктів, % (об.)		
		C ₂ H ₄	CO	CO ₂
1	2,25	12,6	2,76	0,91
2	1,8	13,8	2,18	0,32
3	1,5	14,2	1,92	0,21
4	0,9	6,63	1,47	0,18
5	0,6	3,22	1,14	0,1
6	0,3	2,82	0,9	0,1

Залежності селективності утворення газоподібних продуктів окиснення етану (CO , CO_2 та C_2H_4) від часу контактування представлені на рис. 4.

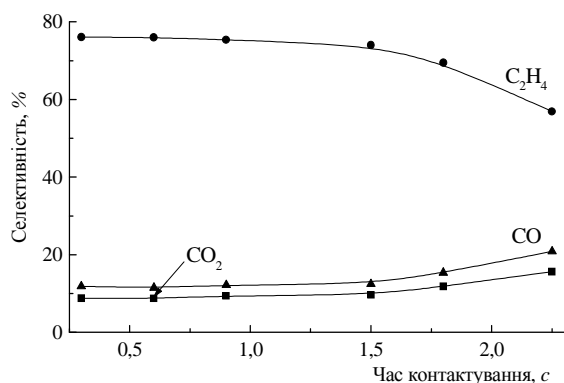


Рис. 4. Вплив часу контактування на селективність утворення газоподібних продуктів окиснення етану на зразку К-5 ($T=773\text{ K}$)

Одержані результати свідчать, що оптимальна величина часу контактування для процесу парціального перетворення етану в етилен становить $\tau=1,5\text{ с}$. Селективність за всіма продуктами реакції при постійній температурі в інтервалі $\tau=0,3\div 1,5\text{ с}$ залишається практично сталою. Це підтверджує перебіг реакції в кінетичному режимі і відсутність її гальмування дифузійними процесами.

Поступове підвищення концентрації етану в реакційній суміші на селективність даного процесу сприяє (рис. 5) зростанню селективності за етиленом та CO і зниженню за CO_2 . Симбатний хід кривих утворення

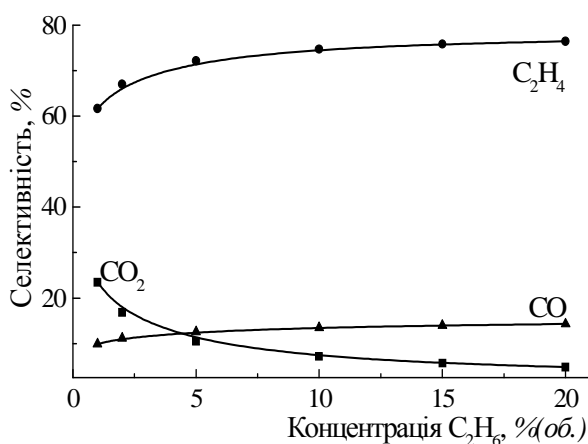


Рис. 5. Вплив концентрації етану на селективність утворення різних продуктів на зразку К-6 ($[\text{O}_2]=20\%$; $T=773\text{ K}$)

етилену та CO вказує на існування взаємозв'язку в послідовному ланцюгу перетворень. Характер кривої селективності за CO_2 відрізняється, порівняно з етиленом та CO . Найбільш імовірно, процес відбувається на окиснених центрах поверхні каталізаторів. Збільшення вмісту етану у вихідній газовій суміші сприяє відновленню активних поверхневих центрів, що приводить до відповідного зниження селективності за CO_2 .

В області малих концентрацій кисню ($[\text{O}_2]<5\%$) процес дегідрування переважає над всіма іншими (рис. 6, 7). При подачі чистого етану процес перетворення його не відбувається, проте введення вже незначної кількості кисню (0,01 об. %) до етану сприяє перетворенню C_2H_6 в етилен (з селективністю 99%). Підвищення ж вмісту кисню в реакційній суміші до 20 об. % веде до зниження концентрації етилену та одночасного зростання концентрацій інших продуктів (CO , CO_2 , альдегідів, кислот).

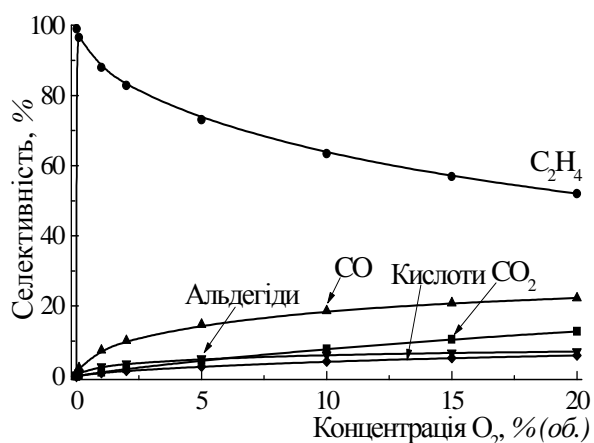


Рис. 6. Вплив концентрації кисню на селективність окиснення етану на зразку К-6 ($[\text{C}_2\text{H}_6]=40\%$; $T=773\text{ K}$)

Максимальний вихід етилену досягається при еквімолярних співвідношеннях концентрацій етану та кисню ($[\text{O}_2]/[\text{C}_2\text{H}_6]=1$).

Значний надлишок кисню, порівняно з етаном, в складі реакційної суміші ($[\text{O}_2]/[\text{C}_2\text{H}_6]>4$), сприяє подальшому розвитку процесів глибокого окиснення до CO_2 .

Це однозначно вказує на роль кисню в активації молекули етану, оскільки при повній відсутності кисню бракує енергії для процесу активації C_2H_6 , тому розрив $\text{C}-\text{H}$ зв'язку не відбувається. Проте вже введення невеликих кількостей кисню до складу

реакційної суміші призводить до необхідного розриву С–Н-зв'язку.

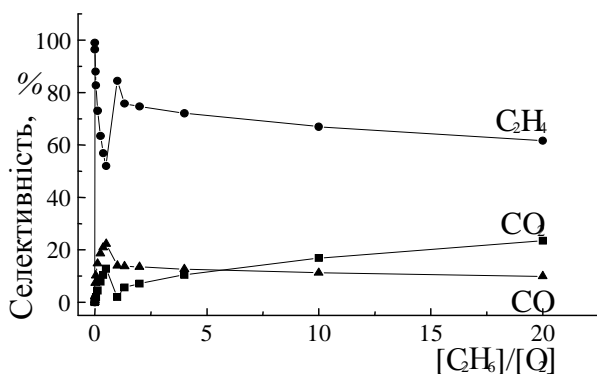
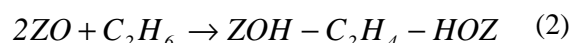
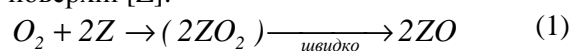
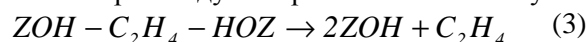


Рис. 7. Вплив співвідношення $[C_2H_6]/[O_2]$ на селективність газоподібних продуктів окиснення етану на каталізаторі К-6 ($T=773K$; $\tau=1,5c$)

Таким чином, при $[C_2H_6] \gg [O_2]$ відбувається передактивація молекули етану киснем, адсорбованим на активному центрі поверхні [Z]:



Далі утворення етилену відбувається шляхом розкладу поверхневого комплексу:



Таким чином використання нових підходів в процесі синтезу каталізаторів [10-12] дозволило одержати активний і високо селективний каталізатор парціального окиснення етану в етилен-К-6, який має відмінні від інших систем ІЧ-спектри, максимальний екзоэффект, необхідної сили і концентрації кислотні активні центри на поверхні, і як наслідок, особливі каталітичні властивості. Саме врахування цих факторів та встановлення кореляції між фізико-хімічними та каталітичними властивостями дозволяє

Література

1. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах // Дисертація на здобуття вченого ступеня к.х.н.- Ужгород. – 1996. – 175 с.
2. Гомонай В.И. Закономерности подбора каталізаторов селективного окисления

прогнозувати приготування найбільш активних і вибіркового каталізаторів процесу окиснення н-алканів в напрямку утворення цільового продукту реакції.

Таким чином експериментальні дані свідчать про правильний вибір не тільки способу модифікації зразка, але й складу основи та природи модифікатора, що дало змогу спрогнозувати каталітичні властивості зразка та суттєво покращити його параметри – активність та селективність в реакції парціального окиснення етану в етилен. Синтезовані складні фосфатні системи можуть бути використані в хімічній промисловості як ефективні каталізатори перетворення етану в етилен.

Висновки

Запропоновано новий спосіб приготування бінарних каталітичних систем на основі фосфатів кобальту та нікелю.

Розроблено новий ефективний та високоселективний каталізатор К-6 (1,0% $Co_3(PO_4)_2 \cdot 99,0\%$ $Ni_3(PO_4)_2$) парціального окиснення етану в цільовий продукт – етилен, який дає змогу одержати 14 об. % C_2H_4 (при $T=773 K$ і $\tau_{\text{конт.}}=1,5 c$) і характеризується селективністю за етиленом 86%, при цьому конверсія етану досягає 90%.

Встановлено закономірності перетворення етану в стаціонарних умовах перебігу реакції в широкому інтервалі зміни температури, часу контактування, концентрації етану та кисню у вихідній газовій суміші.

Встановлено оптимальні умови проведення процесу і показано, що максимальний вихід етилену досягається при еквімолярних співвідношеннях концентрацій етану та кисню, висоті шару каталізатору 20-25 мм і температурі 773 К, $\tau_{\text{конт.}}=1,5 c$.

нормальных алканов // Катализ и каталізатори. – 1989. – № 26.- С.52-63.

3. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных каталізаторов парціального окисления н-алканов // Дисертація на соискание ученой степени д.х.н. – К: ИФХ АН УССР– 1990. – 320 с.
4. Differential thermal analysis of complex Co, Ni-containing oxidic catalysts / I. O. Barenblat,

- N. P. Golub, V. I. Gomonay, K. Yu. Szekeresh, T. V. Chernyavskaya, L. M. Chonka // X Ukrainian–Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, 26–30 Sept. 2006, Lviv–Uzliissia, Ukraine : abstracts. – Lviv–Uzliissia, 2006. – р. 1. – P. 16–17.
5. Секереш К.Ю. Изучение физико-химических свойств и каталитической активности фосфатных катализаторов в реакции окисления метана // Автореф. дис. на соискание науч. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.04. "Физическая химия"– К. – 1978. – 18 с.
 6. Гомонай П.В., Голуб Н.П., Гомонай В.І. Одержання хімічних сполук із етану // Наук. вісник УжДУ, Серія Хімія. – 1998. – № 3. – С. 74–78.
 7. Секереш К.Ю., Голуб Н.П., Гомонай В.І. Законмірності підбору катализаторів парціального окиснення метану та етану // Наук. вісник УжДУ, Серія Хімія. – 1997. – № 2. – С. 105–109.
 8. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления // Катализ и катализаторы.- Киев: Наукова думка.–1980.– Вып.18.–С.66–75.
 9. Жермен Дж. Каталитическое превращение углеводов.-М.: Мир.- 1972.-50 с.
 10. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes / N.Golub, V.Gomonay, P.Gomonay, K.Szekeresh // Adsorption Science & Technology.– 1999.– Vol.17, № 5– P. 403–406.
 11. Особенности превращения этана на хромфосфатных катализаторах / Н. П. Голуб, И.А. Баренблат, В.И. Гомонай, П. В. Гомонай, К. Ю. Секереш // Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации : 1–я Междунар. школа-конф. молодых учёных по катализу, 2–6 дек. 2002 г., Новосибирск, Россия : тез. докл. – Новосибирск, 2002. – С. 183–184.
 12. Перетворення вуглеводнів на борофосфатах / В. І. Гомонай, К. Ю. Секереш, Н. П. Голуб, І. О. Баренблат, Т.В. Чернявська // Сучасні проблеми фізичної хімії : III міжнар. конф., 31 серп.–3 вер. 2007 р., Донецьк, Україна : тез. доп. – Донецьк, 2007. – С. 4–5.

FEATURES OF KINETICS OF OXIDIZATION OF ETHANE ON COMPLICATE KOBALT-NIKEL-PHOSPHATIC CATALYTIC SYSTEMS

Barenblat I.O., Golub N.P., Gomonay V.I., Szekeresh K.Yu.

The effect of the catalyst composition on the partial ethane oxidation has been studied. Experimental samples of the binary systems based on cobalt(II) and nickel(II) phosphates have been tested. A new approach to the preparation of cobalt-nickel-phosphate systems has been introduced, which is beneficial from the viewpoints of high stability, activity and selectivity towards the partial ethane oxidation into ethylene. Catalytic properties of the phosphate systems have been studied as a function of various parameters of the ethane conversion, namely, the catalyst composition, the thickness of the catalyst layer, temperature, contact time, ethane and oxygen concentration. An active and highly selective composite cobalt-nickel-phosphate catalyst for the ethane conversion into the ethylene has been developed.