

УДК 541.183:541.241.5

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ І КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ Co-Mg-ФОСФАТНИХ СИСТЕМ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ЕТАНУ

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

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Особлива увага протягом останніх десятиліть приділяється також і розробці каталізаторів перетворення алканів в алкени внаслідок великої перспективності переходу хімічної промисловості на менш дефіцитну сировину - парафіни замість олефінів. Каталітичне окиснення дозволяє успішно конкурувати з існуючими традиційними процесами одержання олефінів з насичених вуглеводнів такими, як термічний крекінг або каталітичне дегідрування. Максимальний інтерес викликає пошук найбільш раціональних шляхів синтезу етилену як напівпродукту органічного синтезу для подальшого промислового виробництва синтетичних бензинів, етиленгліколю, полімерів, оксиду етилену тощо. Тому одержання C_2H_4 є надзвичайно важливим напрямком каталізу та сучасної хімічної промисловості

Тому метою даної роботи було синтезувати нові складні оксидні каталізатори на основі фосфатів магнію і кобальту та дослідити їх деякі фізико-хімічні властивості та каталітичну активність в реакції окиснення етану.

Експериментальна частина

Синтез фосфатів магнію і кобальту здійснювали згідно методики [1]. Складні магнійкобальтфосфатні системи одержували шляхом співосадження з відповідних нітратних солей [2]. Відмиті і висушені при кімнатній температурі на повітрі зразки

піддавали термообробці при температурах $373\text{ K} - 973\text{ K}$ з метою встановлення їх термічної і хімічної стійкості.

Для дослідження відповідних фізико-хімічних властивостей синтезованих фосфатів були використані рентгенофазовий, диференційно-термічний, ІЧ-спектроскопічний та хімічний методи аналізу. Вимірювання величини питомої поверхні і кислотності зразків здійснювали при відповідних температурах прожарювання.

Сумарну кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) каталізаторів визначали методом Джонсона [2] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила $\pm 0,001\text{ ммоль/г}$.

Результати дослідження та їх обговорення

Одержані результати РФА, ДТА, ДТГ, ІЧ-спектроскопічного аналізів добре узгоджуються з відповідними даними [3,4] і свідчать, що внаслідок синтезу утворились сполуки складу: $Mg_3(PO_4)_2$, $Co_2Mg(PO_4)_2$, $Co_{2,3}Mg_{0,7}(PO_4)_2$, $Co_{2,5}Mg_{0,5}(PO_4)_2$, $Co_{2,7}Mg_{0,3}(PO_4)_2$ та $Co_3(PO_4)_2$, які володіють великою термічною і хімічною стійкістю, розвиненою поверхнею та наявністю активни

Каталітичні властивості каталізаторів досліджували в реакції окиснення етану на проточній установці, доповненій гартуючим пристроєм [5,6]. Розмір гранул каталізатора складав 1-3 мм. Аналіз вихідних газових сумішей і продуктів реакції здійснювали паралельно хроматографічним і хімічними

методами. Вплив температури на кінетику перетворення C_2H_6 досліджували в інтервалі 623-823 К. Час контактування змінювали в межах 0,3-2,25 с. Склад вихідної газової суміші становив 20 % етану та 80 % повітря ($[C_2H_6] : [O_2] = 1:1$).

Експериментальні дані свідчать, що розвиток процес окиснення етану набуває при температурах вище 623 К. Гомогенна складова не ускладнює даний процес до 823 К.

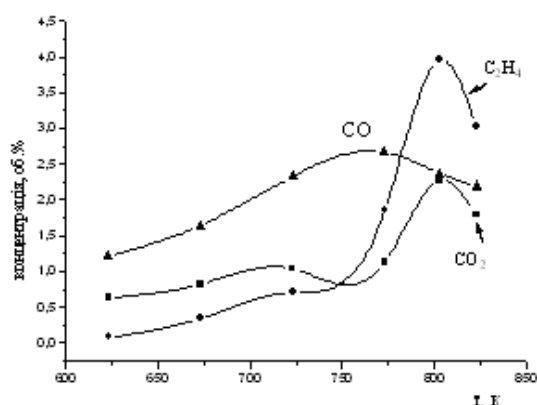


Рис.1. Вплив температури на вихід продуктів окиснення етану на $Co_2Mg(PO_4)_2$ ($\tau=2,25$ с; $[C_2H_6]:[O_2]=1:1$).

Встановлено, що продуктами окиснення етану на синтезованих фосфатах є етилен, моно- та діоксиди карбону. Проте склад каталізатора суттєво впливає на їх утворення. Зокрема, фосфат магнію $Mg_3(PO_4)_2$, який володіє основними властивостями поверхні, спрямовує процес перетворення етану практично до CO_2 , зумовлюючи глибоке окиснення етану. Виходи продуктів парціального окиснення (C_2H_4 і CO) на даному зразку є суттєво нижчими і фіксуються переважно в слідових кількостях.

Проте введення до складу магнійфосфатного каталізатора вже незначних кількостей йонів кобальту Co^{2+} сприяє різкій зміні самої природи активних центрів поверхні в одержаних складних системах. Результати свідчать, що на каталізаторі $Co_2Mg(PO_4)_2$, який в серії синтезованих складних оксидних каталітичних систем містить найменшу кількість кобальту (20 мас.%), спостерігається зміна напрямку процесу у бік

парціального окиснення C_2H_6 (рис.1). При цьому концентрація вуглекислого газу суттєво знижується, а етилену та монооксиду карбону інтенсивно зростає. Максимальні концентрації CO_2 і C_2H_4 на даному каталізаторі спостерігаються при температурі 803 К і становлять відповідно 2,27 об.% і 4,17 об.%. Максимальний вихід монооксиду карбону CO досягається при температурі 773 К (2,67 об.%).

Поступове збільшення вмісту кобальту в досліджуваних зразках сприяє зміні кінетики каталітичного процесу переважно у бік утворення цінного продукту - етилену, концентрація якого зростає від 2 об.% до 14,4 об.%. Значно менший вплив вмісту кобальту у складі каталізатора спостерігається на хід утворення CO , концентрація якого зростає від 2 до 4 об.%. Цілком протилежна картина характерна для процесу глибокого окиснення етану: по мірі зростання вмісту кобальту в складі каталізатора перетворення етану в діоксид карбону CO_2 знижується практично до нуля (на зразках $Co_{2,7}Mg_{0,3}(PO_4)_2$ і $Co_3(PO_4)_2$). Узагальнюючі результати впливу процесу модифікації магнійфосфатного каталізатору на вихід продуктів окиснення етану приведені на рис.2.

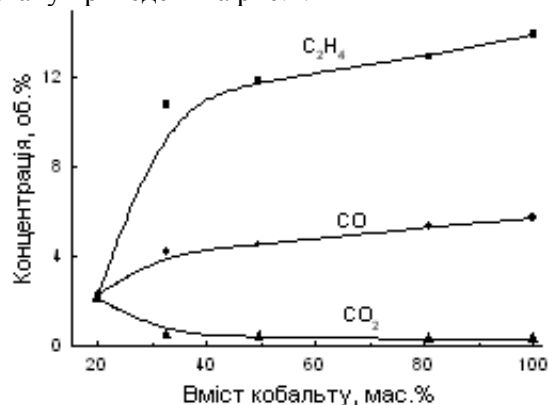
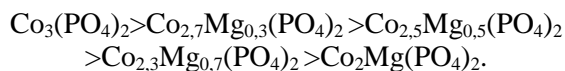


Рис.2. Залежність концентрації продуктів окиснення етану від масової частки кобальту в складі каталізатора ($T=673$ К; $[C_2H_6]:[O_2]=1:1$).

Аналіз одержаних даних свідчить, що каталітична активність магнійфосфатних каталізаторів, модифікованих йонами кобальту Co^{2+} , по відношенню до утворення C_2H_4 і CO зменшується в наступній послідовності:



Такий хід зміни каталітичної активності зразків можна пояснити зростанням величини питомої поверхні зразків та загальної кислотності поверхні по мірі збільшення вмісту кобальту, що повністю узгоджується з результатами [7]. Визначення кислотних властивостей поверхні синтезованих фосфатів підтверджує, що введення вже невеликої кількості йонів Co^{2+} сприяє переходу основного каталізатора $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ до класу кислотних каталізаторів. При цьому загальна поверхнева кислотність зразків зростає симбатно з величиною їх активності. На зразку $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, який володіє максимальною поверхневою кислотністю (0,23 ммоль/г) в даній серії фосфатів, вихід етилену досягає 14,4 об.%. Величина селективності по етилену теж поступово підвищується в ряді синтезованих складних оксидних каталізаторів до 72 % на $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, а по продуктах м'якого окиснення: C_2H_4 та CO на даному зразку селективність досягає 99,8 %.

Таким чином, підвищення масової частки кобальту в структурі синтезованих складних Co-Mg -фосфатних систем сприяє як покращенню основних фізико-хімічних параметрів каталізаторів: питомої поверхні та величини поверхневої кислотності, так і подальшому зростанню селективності процесу щодо виходу цінного продукту парціального окиснення етану - етилену. Максимальною селективністю щодо продукту глибокого окиснення етану - CO_2 в дослідженій серії складних Co-Mg -фосфатних систем володіє каталізатор $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$.

Очевидно, що навіть для процесів окиснення вуглеводнів, механізм протікання яких раніше розглядався як ряд послідовних окисно-відновних стадій [8,9], насправді містить ряд стадій, в яких головну роль відіграють саме кислотні властивості поверхні каталізатора. Це переважно стадії взаємодії поверхневих активних груп (P-OH) з вуглеводнем, які призводять до утворення продуктів парціального окиснення алкану.

Встановлено також, що відповідні кінетичні рівняння процесу окиснення етану на даній серії каталізаторів для основних

продуктів реакції (етилену і монооксиду вуглецю) мають вигляд:

$$W_{\text{C}_2\text{H}_4} = k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]^{0,4} \cdot [\text{O}_2]^{-0,8} \cdot e^{-14000/RT},$$

де k_1 – константа швидкості утворення етилену.

$$W_{\text{CO}} = k_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]^{0,4} \cdot [\text{O}_2]^{0,1} \cdot e^{-16000/RT},$$

де k_2 – константа швидкості утворення монооксиду карбону.

При цьому в даній серії зразків величина k_1 змінюється в інтервалі від 0,5 до 2600; а k_2 – від 20 до 2000 в залежності від складу каталізатора. Одержані кінетичні рівняння також підтверджують гальмуючу роль кисню щодо процесу утворення етилену з етану. Порядок по етану приблизно однаковий для обох зазначених продуктів.

Таким чином як і передбачалося, в процесі парціального окиснення етану важливу роль в дослідженій фосфатній серії зразків відіграє величина кислотності поверхні каталізатора. Одержані експериментальні дані повністю узгоджуються з результатами окиснення метану, пропану та n -бутану на фосфатних твердих контактах [10,11] і підтверджують важливу роль кислотних активних центрів поверхні в теорії прогнозованого підбору каталізаторів [12].

Отже, синтезовані магнійкобальтфосфатні каталізатори можуть бути ефективно використані в хімічній промисловості для одержання синтетичних бензинів шляхом парціального перетворення етану на етилен.

Література

1. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних каталізаторів в реакції окиснення метану // Автореф. дис. ... канд.хім.наук.- Ужгород.- 1978.- 18 с.
2. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах // Автореф. дис. ... канд.хім.наук.- Ужгород.- 1996.- 19 с.
3. Golub N., Gomony V., Gomony P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes // Adsorption

- Science & Technology.- 1999.- Vol.17, № 5.- P. 403-406.
4. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Рудый Н.В. Термическая дегитратация октагидратов двойных фосфатов кобальта-магния. //Журн. неор. химии.- Т. 34.- Вып. 6.- С. 1488-1491.
 5. Gomonay V., Barenblatt I., Golub N., Szekeresh K. The mechanism formation of ethylene and monooxide of carboneum at heterogenous oxidation of ethane // VI Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications». Odessa, 9-13 september 2001. - P.73-75.
 6. Gomonaj V., Golub N., Gomonaj P. Mechanism of Ethane transformation on acid catalysts // IV Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Thechnological Applications. Scientific Materials. - Lublin, Poland, 1-3 september, 1999. – P.57.
 7. Антрапцева Н.М., Рудый Н.В., Секереш К.Ю. Синтез фосфатов Co-Mg и их каталитические свойства //Тез. докл. Всес. семин. фосфат. матер. -Ч.1.- Апатиты.- 1990.- С.10.
 8. Боресков Г.К. Влияние ближайшего окружения катионов в оксидных катализаторах на их каталитические свойства // Механизм катализа. Часть I. Природа каталитического действия.- Новосибирск: Наука.- 1984.- С. 8 - 10.
 9. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ // К: Наук. думка.-1978.- 376 с.
 10. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів // Наук. вісн. УжНУ, серія Хімія. – Ужгород: Вид-во УжНУ. – 1997. – Вип. 2. – С. 81-86.
 11. Гомонай В. І., Голуб Н. П., Баренблат І. О., Секереш К. Ю., Гомонай П. В. Моделювання процесу каталітичного окиснення н-алканів //Матеріали міжнар. наук.-практ. Конфер. “Динаміка наукових досліджень”, 28 жовтня – 4 листопада 2002 р., Дніпропетровськ, том 16, Хімія, С.18-20.
 12. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления н-алканов// Автореф. дис. ... докт.хим. наук.- К.: ИФХ АН УССР.- 1990.- 32 с.

SYNTHESIS AND STUDY OF SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF COMPLEX OXIDE OF Co-Mg-POSPHATE SYSTEMS OF REACTION OXIDATION ETHAN

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

Synthesized of complex oxide catalytic systems based on cobalt phosphate and magnesium. By the methods of RFA, DTG, DTA, IR-spectroscopies, measurings of specific surface, size of acidity, are studied their physical and chemical properties. Studied their catalytic properties in partial oxidation reactions of ethane to ethylene.