

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Є.О., викл.; Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Баренблат І.О., к.х.н., доц.;
Гомонай В.І., д.х.н., проф.; Секереш К.Ю., к.х.н., доц.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЕТАНУ ТА КИСНЮ НА КІНЕТИКУ ПАРЦІАЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТАНУ НА ДЕЯКИХ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46, e-mail: golubn@bk.ru

Проблема пошуку нових активних і недорогих каталізаторів перетворення алканів в цінні продукти хімічної промисловості є на сьогодні актуальною проблемою. Як показали попередні дослідження [1-4], важливу роль в процесах парціального окиснення компонентів природного газу відіграють складні оксидні каталізатори, які володіють кислотними властивостями поверхні.

Водночас великий інтерес викликає розробка 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 проблема пошуку 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 потребує свого ефективного вирішення.

Проте каталітичні параметри гетерогенних каталізаторів та механізм процесу парціального окиснення вуглеводнів залежать від впливу різних факторів та умов проведення процесу. Важливу роль серед них відіграють концентрації компонентів у вихідній газовій суміші.

Тому метою даної роботи було синтезувати нові кислотні складні оксидні каталітичні системи на основі фосфатів кобальту і нікелю та вивчити вплив концентрації етану та кисню на кінетику процесу 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 синтезували згідно розробленої методики шляхом співсаджання [5]. 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 383 K до 1173 K) зразки піддавали хімічному та фізико-хімічному аналізу до і після термообробки з метою вивчення їх стійкості.

Дослідження каталітичної активності одержаних систем здійснювали 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.

Одержані результати та їх обговорення

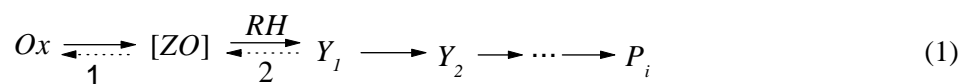
Синтезована серія складних фосфатних каталітичних систем типу $xCo_3(PO_4)_2 \times yNi_3(PO_4)_2$ приведена в табл. 1.

Таблиця 1. Склад та позначення складних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Система	Позначення зразка	Склад, % (мас.)
$x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	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% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Оскільки при аналізі механізму окиснення алканів необхідно враховувати попередню активацію («передактивацію»)

реагенту, тому загальна модель активації вуглеводнів має вигляд:



де Ox — реагент-окисник або електрофіл;
 ZO — активний центр поверхні;
 Y_1 — перший інтермедіат;
 Y_2 — другий інтермедіат;
 P_i — продукти.

Активна форма окисника (або безпосередній реагент), представлена у вигляді ZO , має складну будову: містить у своєму складі електронно-акцептор M^n (у нашому випадку іони Co^{2+} і Ni^{2+}), а також фосфатні групи або інші ліганди.

Так як для підвищення реакційної здатності молекулярного кисню необхідна його активація, тому одержані експериментальні дані дають змогу прийняти як загальний принцип положення про те, що і в інших системах окиснення алканів (стадія 1 і наступні стадії схеми) розпочинаються з хімічної передактивації окисника (стадія 1 схеми), якій піддаються навіть сильні окисники і яка може бути оборотною і необоротною.

Необхідність передактивації обумовлена тим, що алкани не володіють спорідненістю з реагентами для утворення міцних кислотно-основних або донорно-акцепторних комплексів, а розщеплення С–Н-зв'язку потребує відповідної енергії (376 – 418 кДж/моль). Тому реагент повинен прийняти таку форму, щоб в елементарному акті 2 за рахунок утворення нових зв'язків з атомами

С і Н компенсувати цю енергію. Передактивація у різних системах здійснюється різними шляхами: перебудовою комплексу, заміною лігандів, перенесенням заряду, протонуванням, утворенням багатоцентрових окисників і координаційних вакансій. Дійсний склад і будова безпосереднього реагенту заздалегідь невідомі, тому це питання є предметом експериментальних досліджень.

Запропонована модель (1) дає змогу виокремлювати з реакції $Ox + RH \rightarrow P_i$ першу стадію (входження субстрату в реакцію) та досліджувати її кінетику по витраті субстрату з газової фази:

$$-(d[RH]/dt) = k[RH][Ox] \quad (2)$$

при $[RH] \ll [Ox]$.

Такий підхід дає змогу розв'язати дві важливі проблеми:

- 1) відкриває шлях для пошуку нових реакцій перетворення алканів;
- 2) дає можливість через кінетику, субстратну селективність встановити механізм активації і структуру безпосереднього реагенту.

Авторами [6, 7] показано, що співвідношення (2) веде до правильних результатів навіть для багатостадійних процесів, коли шляхи вивчення реакційної здатності алканів традиційними методами – по витрачання реагенту:

$$d[Ox]/dt = k_{ox}[RH][Ox] \quad (3)$$

при $[RH] \gg [Ox]$

або накопиченню продуктів:

$$d[\sum P_i]/dt = k_p[RH][Ox] \quad (4)$$

при $[RH] \gg [Ox]$,

стають некоректними. В цьому велика перевага запропонованого підходу (2) порівняно із (3) і (4).

Встановлені нерівності [7]:

$$k_{ox} \gg k \gg k_p,$$

свідчать, що якщо $k_{ox} > k$, то окисник витрачається не тільки у першій, але і в наступних стадіях, і $k > k_p$, якщо перша стадія не найбільш повільна у ланцюжку перетворень, які ведуть до кінцевих продуктів, або важко врахувати всі продукти, що утворюються. Константи швидкості k_{ox} і k_p , одержані зі співвідношень (3) і (4), можуть відрізнитись від істинних значень k у 2 – 10

разів, що суттєво відображається на залежності швидкості реакції від кислотності і будови субстрату.

Тому, враховуючі ці особливості, при дослідженні впливу концентрації реагентів на кінетику процесу парціального окиснення етану на синтезованих кислотних складних оксидних каталітичних системах типу $xCo_3(PO_4)_2 \times yNi_3(PO_4)_2$ використовували два крайні випадки: коли вихідна газова суміш містила велику концентрацію етану (40%), а концентрація кисню поступово зростала від 0 до 20%, і навпаки, коли при великій концентрації кисню вміст етану збільшувався від 0 до 20%.

Одержані експериментальні дані свідчать, що основними газоподібними продуктами перетворення етану на синтезованих кобальт-нікель-фосфатних каталітичних системах є етилен, CO та CO₂. В конденсаті, крім води, у відносно невеликих кількостях утворюються альдегіди (формальдегід та оцтовий) і кислоти (мурашина та оцтова). Утворення водню не зафіксовано на жодному синтезованому зразку.

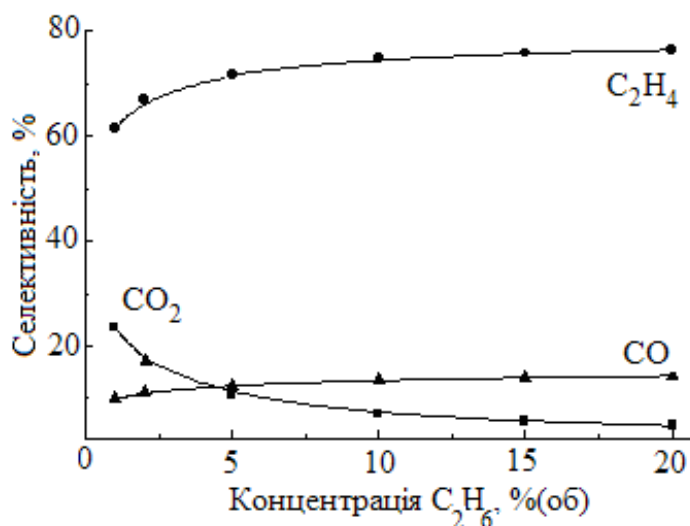


Рис. 1. Вплив концентрації етану на селективність утворення різних продуктів на зразку К-6 ([O₂]=20%; T=773 K).

Поступове збільшення концентрації етану у вихідній реакційній суміші по-різному впливає на селективність утворення

продуктів окиснення етану (рис. 1). Зокрема, селективність по етилену і CO зростає, тоді як селективність по CO₂ зменшується.

Симбатний хід кривих утворення етилену та CO вказує на існування взаємозв'язку в послідовному ланцюгу перетворень. Характер кривої селективності по CO_2 відрізняється, порівняно з етиленом та CO і свідчить про те, що даний продукт утворюється незалежним від етилену і CO шляхом. Найбільш імовірно, процес відбувається на окиснених центрах поверхні каталізаторів. Збільшення вмісту етану у вихідній газовій суміші сприяє відновленню активних поверхневих центрів, що призво-

дить до відповідного зниження селективності по CO_2 . При концентрації кисню, рівній нулю (тобто при подачі чистого етану) процес перетворення C_2H_6 на синтезованих каталізаторах практично не відбувається.

Проте введення вже незначної кількості кисню (0,01%) до етану в складі реакційної газової суміші сприяє утворенню етилену з селективністю практично 100% (рис. 2). Подальше зростання концентрації кисню у вихідній реакційній суміші призводить до зниження селективності по етилену.

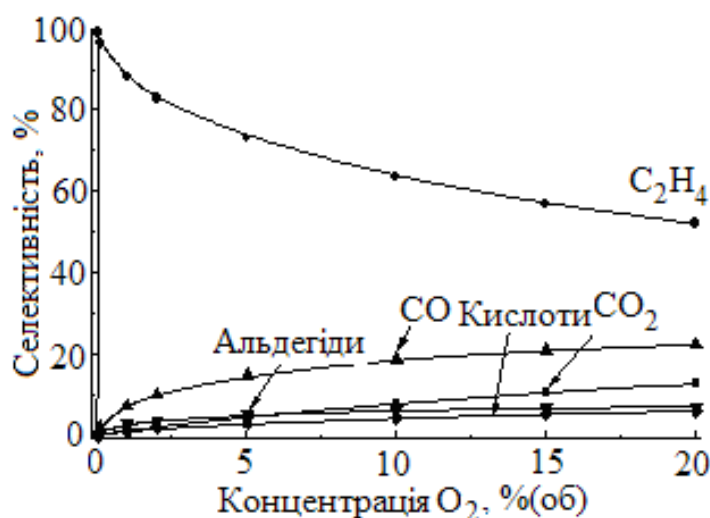


Рис. 2. Вплив концентрації кисню на селективність окиснення етану на зразку К-6 ($[\text{C}_2\text{H}_6]=40\%$; $T=773\text{ K}$).

Водночас в області малих концентрацій кисню ($[\text{O}_2]<5\%$) процес дегідрування переважає над всіма іншими (рис. 2 та рис. 3). При подачі чистого етану процес перетворення C_2H_6 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).

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 C-H -зв'язку не відбувається. Проте вже введення невеликих кількостей кисню до складу реакційної суміші призводить до необхідного розриву C-H -зв'язку.

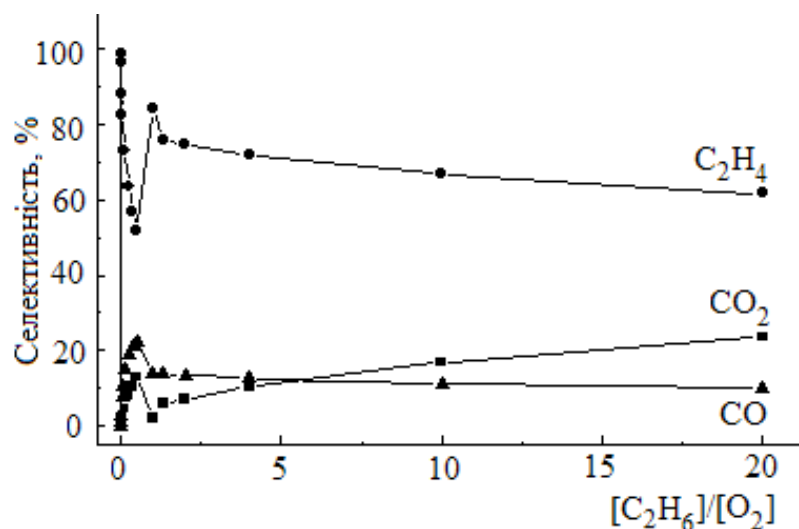
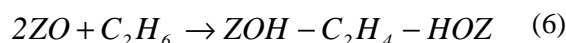
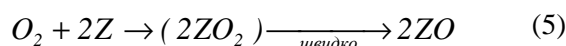
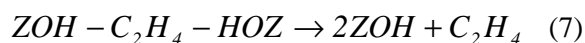


Рис. 3. Вплив співвідношення $[C_2H_6]/[O_2]$ на селективність газоподібних продуктів окислення етану на катализаторі К-6 ($T = 777\text{ K}$; $\tau = 1,5\text{ c}$).

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



Далі на синтезованих складних каталітичних системах утворення етилену відбувається шляхом розкладу поверхневого комплексу:



Список використаних джерел

Аналіз експериментальних даних підтверджує, що процес парціального окиснення етану на складних оксидних кобальт-нікельвміщуючих фосфатних каталітичних систем типу $xCo_3(PO_4)_2 \times yNi_3(PO_4)_2$ відбувається по типу кислотно-каталітичних гетерогенних реакцій у вигляді паралельно-послідовних стадій [8].

Таким чином одержані результати 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 кобальт-нікельвміщуючі фосфатні системи можуть бути використані в хімічній промисловості як ефективні катализатори перетворення етану в етилен.

1. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов: Автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.04, ИФХ АН УССР, Київ, 1990.
2. Голуб Н.П. Закономерности каталітичного окиснення етану на кислотних катализаторах: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, 1996.
3. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних катализаторів в реакції окиснення метану: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, ИФХ АН УССР, Київ, 1978.
4. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталітического окисления. Катализ и катализаторы. 1980, 18, 66-75.
5. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. Adsorption Science & Technology. 1999, 17(5), 403-406.

6. Третьяков В.П., Зимцева Г.П., Рудаков Е.С. Активация алканов лигандами, содержащими ионы *d*-элементов. *Кинетика и катализ*. 1998, 39(2), 227-232.
7. Рудаков Е.С., Луцык А.И. Структура, реакционная способность органических соединений и

механизмы реакций. К.: *Наукова думка*, 1980. С. 69-101.

8. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: *Наукова думка*, 1977. С. 173.

Стаття надійшла до редакції: 08.10.2014.

EFFECT OF CONCENTRATION OF ETHANE AND OXYGEN ON KINETICS PARTIAL OXIDATION OF ETHANE TO SOME COMPLEX OXIDE CATALYSTS

Golub E.O., Golub N.P., Barenblat I.O., 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 ethane and oxygen concentration. An active and highly selective composite cobalt-nickel-phosphate catalyst for the ethane conversion into the ethylene has been developed.