

УДК 541.183:541.241.5

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

ВПЛИВ ВІДНОВЛЕННЯ ПОВЕРХНІ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ В РЕАКЦІЇ ПАРЦІАЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ Н-АЛКАНІВ

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

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 н-алканів потребує свого ефективного вирішення.

Проте каталітичні параметри гетерогенних каталізаторів та механізм процесу парціального окиснення вуглеводнів залежать від впливу різних факторів та умов проведення реакції. Важливу роль серед них відіграють процеси відновлення поверхні каталізаторів.

Попередні дослідження дали змогу встановити взаємозв'язок між каталітичною активністю і селективністю по цінних продуктах окиснення легких вуглеводнів та величиною сумарної кислотності поверхні фосфатів й алюмосилікатів в реакціях парціального окиснення C_1 - C_4 молекулярним киснем [1-5].

Тому метою даної роботи було синтезувати фосфатні та алюмосилікатні каталізатори, які б володіли кислотністю поверхні; дослідити їх фізико-хімічні параметри; вивчити вплив природи простих та одержаних складних оксидних каталізаторів і відновлюваності їх поверхні на каталітичні властивості й кінетику в реакціях парціального окиснення C_1 - C_2 -вуглеводнів для одержання активних і високоселективних каталізаторів та ефективної розробки теорії прогнозованого підбору каталізаторів перетворення н-алканів.

Методика експерименту

Фосфатні та алюмосилікатні каталізатори синтезували згідно розроблених методик [1, 6]. 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 та впливу процесу термообробки на процес формування структури твердих фаз. Як оксиди кремнію, алюмінію, титану використовувалися препарати марки «чда».

Фізико-хімічні параметри каталізаторів вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу [7-16]. Для розрахунку параметрів елементарної ґратки сполук використовували програмний пакет XTLSM [10]. Вимірювання величини питомої поверхні і кислотності зразків здійснювали при відповідних температурах прожарювання.

З метою диференціації поверхневих кислотних центрів паралельно знімали ІЧ-спектри зразків методом адсорбції аміаку. Величину питомої поверхні зразків визначали низькотемпературною адсорбцією азоту методом БЕТ. Сумарну кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) каталізаторів визначали методом Джонсона [16] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила $\pm 0,001$ ммоль/г. Питому концентрацію кислотних центрів (ммоль/м²) визначали із врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

Дослідження каталітичної активності одержаних зразків здійснювали при атмосферному тиску в реакціях парціального окиснення *n*-алканів на каталізаторах розміром зерен 1-2 мм в проточно-циркуляційному реакторі, доповненому гартуючим пристроєм, в стаціонарних умовах. Вихідну газову суміш та продукти реакції аналізували хроматографічно та хімічними методами.

Відновлення і реокиснення поверхні каталізаторів проводили в імпульсній мікрокаталітичній установці. Заздалегідь каталізатор тренували протягом 10 годин в потоці гелію, потім насичували поверхню киснем. Відновлення поверхні каталізаторів здійснювали імпульсами суміші 98 об.% He + 2 об.% H₂ при температурі дослідів. Після повного видалення води і водню вводили

імпульсами кисень в суміші з гелієм 97,3 об.% He + 2,7 об.% O₂. Глибину відновлення X_{H₂} контактів оцінювали по кількості кисню, який міцно хемосорбувався на відновленій поверхні контактів. Відносна похибка вимірювань не перевищувала 2,5%.

Одержані результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані свідчать, що всі синтезовані каталізатори є твердими фазами. Склад, позначення та визначені відповідні фізико-хімічні параметри досліджених оксидних простих та складних (фосфатних типу $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ та алюмосилікатних типу $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$) зразків приведені в табл. 1.

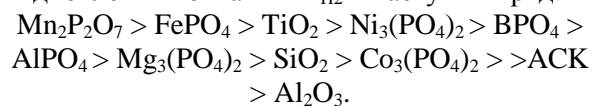
Таблиця 1. Склад, позначення та фізико-хімічні параметри каталізаторів (при T=873 K)

Каталізатор	Формула	Фазовий склад	S _{питт.} , м ² /г	X _{H₂} , % моношару
Фосфат заліза	FePO ₄	слабокрист.	17	1,02
Фосфат бору	BPO ₄	крист.	12	0,43
Фосфат алюмінію	AlPO ₄	слабокрист.	15	0,42
Фосфат нікелю	Ni ₃ (PO ₄) ₂	крист.	29	0,63
Фосфат марганцю	Mn ₂ P ₂ O ₇	крист.	6	2,46
Фосфат кобальту	Co ₃ (PO ₄) ₂	крист.	91	0,14
Фосфат магнію	Mg ₃ (PO ₄) ₂	крист.	46	0,32
Силікагель	SiO ₂	аморф.	62	0,32
Оксид алюмінію	Al ₂ O ₃	крист.	357	0,11
Алюмосилікат	АСК	аморф.	248	0,12
Оксид титану (II)	TiO ₂	крист.	22	0,82

Оскільки у каталітичній реакції окиснення легких вуглеводнів, що відбувається згідно гетерогенно-каталітичного механізму, в лімітуючій стадії розривається зв'язок кисень-каталізатор [17], відповідно активність і селективність каталізатора повинні суттєвим чином визначатись енергією зв'язку кисню з поверхнею.

Тому для оцінки міцності зв'язку кисню з поверхнею каталізаторів була використана глибина відновлення поверхні каталізаторів воднем, яка при переході від одного контакту до іншого змінюється від десятих до декількох відсотків від моношарового покриття поверхні киснем (табл. 1).

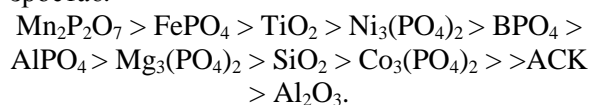
Аналіз експериментальних даних свідчить, що прості та складні досліджені оксидні каталізатори можна розташувати в порядку зменшення величини глибини відновлення контактів X_{H_2} в наступний ряд:



Така послідовність відповідає і зростанню величини міцності зв'язку кисень-поверхня каталізатора.

Водночас, по мірі підвищення глибини відновлення поверхні воднем, питома каталітична активність даних каталізаторів в

реакції м'якого окиснення метану лінійно зростає:



Проте між селективністю по формальдегіду і глибиною відновлення поверхні воднем в реакції парціального окиснення метану аналогічної строгої закономірності не спостерігається (табл. 2). Очевидно, для даного кінетичного параметра врахування тільки величини міцності зв'язку кисню з поверхнею є недостатнім.

Таблиця 2. Кислотність і селективність каталізаторів в реакції парціального окиснення метану (при $T=873$ К, $[CH_4]: [O_2] = 2:1$)

№ п/п	Каталізатор	Кислотність $H_0 \times 10^2$, ммоль/м ²	Селективність по формальдегіду S_{HCHO} , %
1.	FePO ₄	3,06	25
2.	BPO ₄	8,00	40
3.	AlPO ₄	5,33	45
4.	Ni ₃ (PO ₄) ₂	2,34	10
5.	Mn ₂ P ₂ O ₇	2,00	0,018
6.	Co ₃ (PO ₄) ₂	0,23	7,3
7.	Mg ₃ (PO ₄) ₂	0,19	27,0
8.	SiO ₂	1,14	60,0
9.	Al ₂ O ₃	0,04	0,003
10.	АСК	0,20	30,0
11.	TiO ₂	0,19	3,9

Результати визначення кислотності досліджених оксидних каталізаторів підтверджують, що її величина змінюється в широкому діапазоні (табл. 2). Особливо важливу роль вона відіграє у стадії десорбції з поверхні каталізатора кінцевого продукту неповного окиснення вуглеводню.

Аналіз експериментальних даних свідчить, що високу селективність виявляють тільки ті каталізатори, які водночас

володіють як низькою відновлюваністю, так і високою кислотністю поверхні. Проміжкова сполука – CH₂O, що утворюється в стадії взаємодії метану з поверхневим киснем [1, 17], легко десорбується у вигляді формальдегіду з поверхні кислотних каталізаторів. Десорбція ж CH₂O з поверхні слабокислих контактів в даній реакції є складною. Це обумовлено посиленням процесів доокиснення формальдегіду на поверхні, що відповідно

призводить до зниження селективності по даному продукту.

В реакції парціального окиснення етану спостерігаються аналогічні закономірності на досліджених окисних простих та складних каталізаторах, як і для метану. Водночас спостерігається перетворення етану не у формальдегід, а в етилен. При цьому активність твердих кислотних каталізаторів окиснення CH_4 та C_2H_6 визначаються міцністю зв'язку кисню з поверхнею, а кислотність має суттєве значення для селективності. Одержані дані добре узгоджуються з [1, 2, 6, 18-20], підтверджуючи важливу роль поверхневих властивостей окисних каталізаторів та існування їх кореляції з каталітичними параметрами твердих фаз в реакціях парціального окиснення легких вуглеводнів.

Таким чином встановлені закономірності протікання процесів парціального окиснення метану та етану на синтезованих каталізаторах повністю узгоджуються із встановленими критеріями підбору каталізаторів вибіркового окиснення n-алканів в цінні продукти [1, 2, 20], підтверджуючи, що активний і високоселективний каталізатор повинен поєднувати в собі кислотність поверхні і помірну міцність зв'язку поверхневого кисню. Одержані результати є важливими для ефективної розробки теорії прогнозованого підбору каталізаторів окиснення вуглеводнів.

Висновки

Одержані експериментальні дані свідчать, що:

1. Синтезовані та досліджені ефективні окисні прості та складні (фосфатні типу $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ та алюмосилікатні типу $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$) каталізатори, які володіють кислотними властивостями поверхні.

2. Існує взаємозв'язок між способом приготування, складом одержаних окисних каталізаторів та їх фізико-хімічними параметрами.

3. Встановлено вплив природи окисних каталізаторів на глибину відновлення контактів X_{H_2} поверхні каталізаторів воднем та величину міцності зв'язку кисень-поверхня каталізатора.

4. Встановлена лінійна залежність між величиною глибини відновлення поверхні каталізаторів воднем та їх питомою каталітичною активністю в реакції парціального окиснення метану та етану.

5. Одержана кореляція поверхневих властивостей окисних каталізаторів та їх каталітичних параметрів в реакціях парціального окиснення C_1 - C_2 -вуглеводнів.

6. Встановлено, що активність твердих кислотних каталізаторів окиснення CH_4 та C_2H_6 визначаються міцністю зв'язку кисню з поверхнею, а кислотність має суттєве значення для величини селективності.

Список використаних джерел

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. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: 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 каталізаторів в реакції окиснення метану: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, ИФХ АН УРСР, Київ, 1978.
4. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы*. 1980, 18, 66-75.
5. Жермен Дж. Каталитическое превращение углеводородов. М.: Мир, 1972. С. 50.
6. 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.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. Проф. Уманского Я. М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы. 1961, С. 860.
8. Дилер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.2. М.: Недра, 1966. С. 362.
9. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975. С. 247.
10. Staszczuk P., Danielkiewicz T., Klinowski J. The investigations of the adsorbent layers and heterogeneous properties of the MCM-41 molecular sieve using the special thermal analysis method. *IV Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications»*. Lublin, Poland. 1999, P. 51.

11. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.
12. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1967. С. 219.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1982. С. 160.
14. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. С. 247.
15. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. К.: Техника, 1964. С. 35.
16. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 125.
17. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: Наукова думка, 1977. С. 173.
18. Gomonaj V., Golub N., Gomonaj P., Szekeresh K. Mechanism of Ethane transformation on acid catalysts. *IV Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications»*. Lublin, Poland. 1999, P. 57.
19. Gomonay V., Barenblat I., Golub N., Szekeresh K. The mechanism formation of ethylene and α -oxone of carbeneum at heterogenous oxidation of ethane. *VI Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications»*. Odessa, Ukraine. 2001, P. 73-75.
20. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C_1 - C_4 вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 1997, 2, 81-86.

Стаття надійшла до редакції: 15.09.2015.

INFLUENCE RESURFACING CATALYSTS ON THEIR CATALYTIC PROPERTIES IN REACTION PARTIAL OXIDATION OF N-ALKANES

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

Synthesized and studied effective oxide simple and complex (phosphate type $mMeI_xO_y \cdot nP_2O_5$ and alumina type $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$) catalysts that have acidic properties of the surface. The interrelation between the method of preparation, the composition obtained oxide catalysts and their physical and chemical parameters. The influence of nature oxide catalysts depth restore contacts H_2 catalyst surface with hydrogen and value the strength of the oxygen-surface catalyst. Installed linear relationship between the magnitude of depth recovery catalyst surface with hydrogen and their specific catalytic activity in the reaction of partial oxidation of methane and ethane.