

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.; Баренблат І.О., к.х.н., доц.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВИСОТИ ШАРУ КАТАЛІЗАТОРА НА КІНЕТИКУ ПАРЦІАЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТАНУ НА ДЕЯКИХ СКЛАДНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМАХ

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

Особливостями групи каталізаторів типу $m\text{Me}_x\text{O}_y \times n\text{P}_2\text{O}_5$ є постійність їх хімічного складу, можливість зміни кислотних властивостей поверхні в широкому інтервалі, велика енергія зв'язку кисню кристалічної ґратки, що обумовлює його невелику рухливість [1-4]. Водночас величина кислотності поверхні даних каталізаторів визначається донорно-акцепторними властивостями катіонів, що входять до складу складного оксиду. Пряма залежність впливу величини електронно-акцепторної сили катіону обумовлює вираженість кислотних властивостей поверхні каталізатора [2-5]. На швидкість процесу парціального окиснення вуглеводнів впливають різні фактори. Важливу роль при цьому відіграє і висота насипного шару каталізатора.

Тому метою даної роботи було дослідити вплив висоти шару каталізатора на кінетику процесу парціального окиснення етану на синтезованих складних оксидних каталітичних кобальт-нікельфосфатних системах.

Методика експерименту

Складні кобальт-нікельфосфатні системи синтезували методом співосадження з вихідних нітратних солей згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [3]. Після висушування і прожарювання (від 383 К до 1173 К) зразки до і після їх термічної обробки досліджували хімічними та фізико-хімічними методами аналізу.

Зокрема, фізико-хімічні параметри каталізаторів вивчали за допомогою сучасних методів аналізу: рентгенофазового, диферен-

ційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу. Також для визначення активності синтезованих каталізаторів вимірювали і величини питомої поверхні та кислотності зразків при відповідних температурах прожарювання

Процес парціального окиснення етану на одержаних каталізаторах здійснювали в широкому інтервалі зміни як складу самих каталізаторів, так і умов проведення реакції. Для дослідження особливостей каталітичного процесу на синтезованих складних кобальт-нікельфосфатних системах в якості окисників застосовували повітря та чистий кисень.

Вихідну газову суміш та продукти реакції аналізували як хроматографічним, так і хімічними методами.

Одержані результати та їх обговорення

Як свідчать результати аналізу, синтезована серія складних фосфатних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. При цьому вміст фосфату нікелю в одержаних зразках змінюється в широкому інтервалі (від 0,5 мас.% до 99,5 мас.%). Підтверджено, що всі синтезовані каталізатори є твердими фазами, хімічно та термічно стійкі, володіють необхідними кислотними центрами поверхні. Тому можуть бути ефективно застосовані в ролі каталізаторів парціального окиснення алканів.

Аналіз експериментальних даних свідчить, що процес гетерогенного окиснення етану на даних зразках з помітною швидкістю відбувається вище температури 623 К та при часах контактування 0,3-2,25 с. Встановлено, що основними продуктами окиснення етану

на кобальт-нікельфосфатних каталізаторах є етилен, моно- та діоксиди карбону, а також альдегіди та кислоти. Хроматографічний аналіз підтверджує, що серед альдегідів утворюється формальдегід (CH_2O) та ацетальдегід (CH_3CHO), серед кислот – мурашина (HCOOH) та оцтова (CH_3COOH). Але загальний вихід вказаних альдегідів і кислот на всіх каталізаторах незначний, тому доцільно було визначати їх сумарні кількості.

Дослідження впливу висоти шару каталізатора при різних швидкостях газового потоку (часах контактування) дають змогу підібрати умови, коли реакція відбувається в кінетичному режимі. Про перебіг її саме в кінетичній області можна судити за величиною енергії утворення, швидкості реакції та селективності утворення цільових продуктів.

Вивчення впливу даного фактору на процес окиснення етану на синтезованих каталізаторах здійснювали на установці проточного типу, доповненій гартувальним пристроєм в кварцевому реакторі. Синтезовані каталізатори використовували у формі гранул з оптимальним розміром зерен 2-3 мм [4]. Вільний об'єм над каталізатором заповнювали чистим і прожареним при $T=1023\text{ K}$ кварцом в якості інертної насадки для уникнення можливого розвитку та перебігу ланцюгових реакцій в об'ємі реактора. Вихідна газова суміш містила 20% етану та 80% повітря. Для визначення оптимальної висоти шару каталізатора досліди проводили при мінімальній швидкості подачі вихідної газової суміші для даного реактора – 4 л/год при часі контактування $\tau=2,25\text{ c}$ та сталій температурі 773 K.

Аналіз одержаних даних підтверджує, що, як і передбачалось, висота шару каталізатора суттєво впливає на швидкість досліджуваного процесу. Так на всіх зразках, по мірі збільшення висоти шару каталізатора від 5 до 25 мм, концентрація цільового продукту – C_2H_4 зростає, досягаючи максимуму в інтервалі $h = 20\text{--}25\text{ мм}$, а при висоті вище 30 мм – починає знижуватись (рис. 1).

Криві ж утворення CO і CO_2 лінійно зростають по мірі збільшення висоти шару каталізатора у всьому досліджуваному інтервалі, проте вище 30 мм спостерігається різке зростання ходу їх кривих.

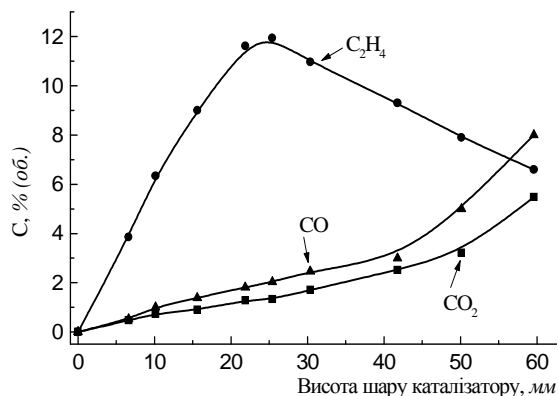


Рис. 1. Вплив висоти шару каталізатора на концентрацію газоподібних продуктів на зразку К-2: ($T=773\text{ K}$; $\tau=2,25\text{ c}$; $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{пов.}] = 1:4$).

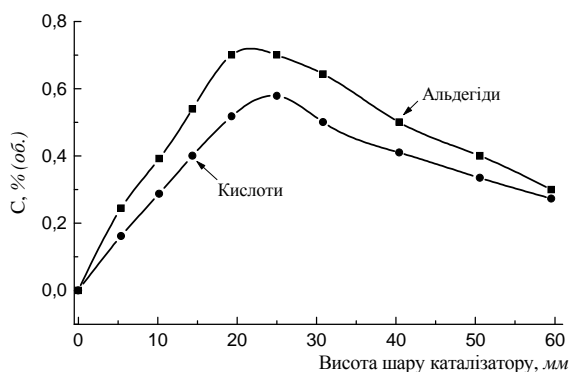


Рис. 2. Вплив висоти шару каталізатора на концентрацію альдегідів і кислот на зразку К-2: ($T=773\text{ K}$; $\tau=2,25\text{ c}$; $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{пов.}] = 1:4$).

Криві утворення альдегідів і кислот приведені на рис. 2. Характер залежностей концентрацій альдегідів і кислот аналогічний, як і для етилену, досягаючи їх максимального значення у вказаному інтервалі висот (20-25 мм).

Таким чином, оптимальна величина висоти шару каталізатора для процесу окиснення етану становить 20-25 мм. При висотах шару каталізатора менше 25 мм селективність процесу по етилену, альдегідах та кислотах є вищою, але продуктивність при цьому – меншою, і навпаки, при вищому шарі каталізатора конверсія етану різко зростає, водночас супроводжуючись різким зниженням селективності по вказаних продуктах. Останнє є небажаним як з точки зору економічності процесу (менші виходи цільового продукту), так і з точки зору зниження точності визначення концентрації учасників реакції (особливо при більш низьких температурах). Тому для подальших експериментальних

досліджень найбільш ефективна й оптимальна висота шару каталізатора повинна становити 20 мм, а насипний об'єм досліджуваних каталізаторів досягати $2,5 \text{ см}^3$.

Наступні дослідження кінетики процесу окиснення етану на синтезованих кобальт-нікельфосфатних каталізаторах та відповідні розрахунки кінетичних параметрів процесу, зокрема, енергії утворення продуктів реакції, підтвердили правильність вибраної висоти шару каталізатора для даної реакції.

Зокрема, енергії утворення продуктів окиснення етану в залежності від складу кобальт-нікельфосфатних систем знаходяться в межах: для етилену $E=39-41$ кДж/моль; для СО $E=53-55$ кДж/моль; для CO_2 $E=60-63$ кДж/моль, для альдегідів і кислот $E=49-52$ кДж/моль. Вони свідчать, що в інтервалі температур 623-823 К, як і прогнозувалось, реакція відбувається саме в кінетичній області [6].

Одержані результати мають велике практичне значення для створення теорії прогнозованого підбору каталізаторів із заздалегідь заданими фізико-хімічними та каталітичними параметрами для процесів гетерогенного окиснення n-алканів [7].

Стаття надійшла до редакції: 25.11.2016.

STUDY OF CATALYST LAYER HEIGHT ON KINETICS PARTIAL OXIDATION OF ETHANE TO SOME COMPLEX CATALYST SYSTEMS

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

Synthesized and studied effective oxide simple and complex type $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 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 the height of catalyst layer on the kinetics of the process for partial oxidation of ethane synthesized complex oxide catalyst systems. An optimal height of the bulk catalyst layer that can effectively carry out the process of converting ethane into kinetic region.

Список використаних джерел

1. Голодец Г.И. О принципах подбора катализаторов для некоторых процессов неполного окисления органических веществ. *Докл. АН СССР*. 1969, 184 (8), 1334–1337.
2. 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.
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. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченко*. Київ, 1996.
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. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: *Наукова думка*, 1977. С. 173.
7. Боресков Г.К. Парциальное каталитическое окисление органических соединений молекулярным кислородом. Механизм катализа: Сб. статей Акад. наук СССР, Сиб отд-ние, Ин-т катализа. Новосибирск: *Наука*, 1984. Ч. 1. С. 10–12.