

УДК 541.183:541.241.5

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

ОСОБЛИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ Н-АЛКАНІВ НА ДЕЯКИХ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

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

Легкі вуглеводні: метан, етан, пропан та н-бутан, як компоненти природного газу, можуть бути окиснені киснем повітря в цілий ряд цінних кисневмісних продуктів для органічного синтезу в хімічній промисловості, серед яких важливий інтерес представляють насичені і ненасичені альдегіди.

Особливо важливою і необхідною властивістю каталізаторів парціального окиснення н-алканів є кислотність їх поверхні [1-4]. У змішаних оксидах, до складу яких входить декілька катіонів з різними зарядами, кислотні властивості посилюються, порівняно з окремо взятими простими оксидами [5]. При цьому величина кислотності визначається донорно-акцепторними властивостями катіонів, що входять до складу складного оксиду: чим вища електронно-акцепторна сила катіона, тим більше виражені кислотні властивості поверхні [1, 6]. Тому створення нових каталізаторів із заданими фізико-хімічними і каталітичними властивостями для парціального перетворення н-алканів є на сьогодні особливо актуальною проблемою.

Метою даної роботи було синтезувати нові складні оксидні каталітичні системи типу $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$ та $mMe_xO_y \cdot nP_2O_5$, дослідити їх фізико-хімічні властивості та каталітичну активність в реакції парціального окиснення C_1 - C_4 -вуглеводнів.

Експериментальна частина

Алюмосилікатні та фосфатні каталізатори на основі d-металів Періодичної системи Д.І.Менделєєва синтезували згідно розробленої методики [4]. Фізико-хімічні параметри каталізаторів вивчали за допомогою диференційно-термічного, рентгено-

фазового, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу [7-16]. При цьому вимірювали величини питомої поверхні і кислотності зразків при різних температурних режимах. Сумарну кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) каталізаторів визначали методом Джонсона [17] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила $\pm 0,001$ ммоль/г. Питому концентрацію кислотних центрів (мкмоль/м²) визначали із врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

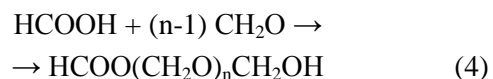
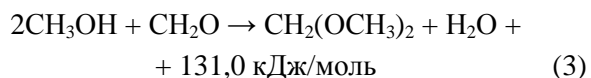
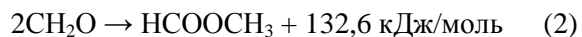
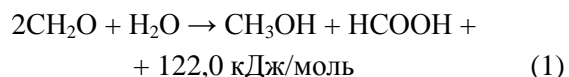
Каталітичні властивості синтезованих алюмосилікатів та фосфатів вивчали в реакціях парціального окиснення метану, етану, пропану та н-бутану на проточній установці в кварцевому реакторі, доповненому гартуючим пристроєм [1, 3]. Розмір зерен каталізатора становив 1-3 мм. Аналіз вихідної газової суміші і продуктів реакції здійснювали паралельно хроматографічним і хімічними методами. Вплив температури на кінетику перетворення C_1 - C_4 -вуглеводнів досліджували в інтервалі $T=393$ - 973 К, час контактування змінювали в межах 0,3-31,1 с.

Результати дослідження та їх обговорення

Одержані експериментальні дані дослідження процесу парціального окиснення C_1 - C_4 -вуглеводнів показали, що ефективними каталізаторами такого перетворення є алюмосилікати і фосфати ряду d-елементів, які володіють високою електронегативністю (бору, олова, кремнію та інші). Вони є багатофункціональними, здійснюючи в системі на власній поверхні ряд послідовних перетворень. Встановлено,

що навіть у випадку найбільш простої за будовою вихідної молекули *n*-алкану – метана, в якості продуктів реакції, крім формальдегіду, оксидів вуглецю (CO, CO₂) та водню, в невеликих кількостях утворюються етан, ацетилен і навіть бензен. Дослідження ІЧ-спектрів адсорбованих вихідних вуглеводнів та можливих продуктів їх перетворення на поверхні складних оксидів свідчать про те, що продукти глибокого окиснення і проміжні сполуки утворюються по двох незалежних маршрутах. Це обумовлено наявністю на поверхні контактів різних за природою центрів адсорбції, на яких, зокрема, метан, дисоціює з утворенням різних структур: як формиатного (1380 см⁻¹ і 1570 см⁻¹), так і альдегідного типів (1670 см⁻¹ і 1700 см⁻¹). Перша структура є джерелом утворення продуктів глибокого окиснення метану (CO, CO₂, H₂O), а друга – продуктів м'якого окиснення. Також експериментальні дослідження підтвердили, що внаслідок варіювання кислотності поверхні, можна ефективно змінювати співвідношення між центрами різної природи, що в результаті призводить до зміни селективності за цільовим продуктом у процесі парціального окиснення кожного з C₁-C₄-вуглеводнів.

Проте складний механізм перетворень легких вуглеводнів на поверхні контакту цим не обмежується. Зокрема, використання методу десорбції та дослідження складу продуктів термічного розкладу альдегідів на тих же контактах, на яких здійснювалось парціальне окиснення вихідних вуглеводнів, дали змогу підтвердити можливість й інших перетворень. Встановлено, що вже при відносно низьких температурах процесу (в інтервалі 413 К – 483 К) формальдегід легко перетворюється в метанол і мурашину кислоту, а при досягненні 623 К близько 60% вихідного формальдегіду перетворюється в метанол. Крім цього, в значних кількостях утворюються метилформиат і метилаль. При температурах вище 623 К виходи метанолу, метилалю й метилформиату різко знижуються, а при 773 К продуктами розкладу формальдегіду є монооксид вуглецю, водень, а також продукт поліконденсації. Утворення цих продуктів реакції на поверхні контакту можливе за рахунок наступних реакцій:



Експериментальні дані також засвідчують, що підвищення кислотності поверхні досліджених складних оксидних каталізаторів шляхом введення катіонів з високою електронегативністю збільшує імовірність протікання реакції (1) з утворенням метанолу та мурашиної кислоти. Водночас на металічному сріблі в аналогічних умовах в продуктах розкладу CH₂O фіксуються тільки CO та водень.

Висновки

Одержані результати дають змогу внести ряд уточнень в механізм селективного окиснення *n*-алканів. По-перше, відсутність метанолу серед продуктів парціального окиснення метану і пропану на фосфатних каталізаторах пояснюється тим, що навіть при його можливому утворенні, метанол легко перетворюється в метилаль або доокиснюється в формальдегід. По-друге, метилаль відносно легко окиснюється і розкладається в кінцеві продукти реакції при високих температурах каталітичного процесу. По-третє, для пропану і *n*-бутану спектр продуктів їх окиснення значно збільшується не тільки за рахунок деструктивного окиснення, але й внаслідок комплексу побічних перетворень [1,18-20]. Зменшення частки даних процесів та збільшення селективності по основному продукту потребує знання детального механізму протікання каталітичного процесу.

Список використаних джерел

1. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления *n*-алканов / Автореф. дис. ... докт.хим. наук: 02.00.04. – К.: ИФХ АН УССР, 1990. – 32 с.

2. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления // Катализ и катализаторы. – К.: Наукова думка, 1980. – Вып. 18. – С. 66-75.
3. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних катализаторах / Автореф. дис. ... канд.хім.наук: 02.00.04. – Ужгород, 1996. – 19 с.
4. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes // Adsorption Science & Technology. – 1999. – V. 17, № 5 – P. 403-406.
5. Жермен Дж. Каталитическое превращение углеводородов. – М.: Мир, 1972. – 50 с.
6. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів // Наук. вісн. Ужгородського ун-ту. Серія Хімія.– 1997.– Вип. 2. – С. 81-86.
7. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних катализаторів в реакції окиснення метану / Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04. – Ужгород, 1978. – 18 с.
8. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. проф. Уманского Я. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961.– 860 с.
9. Дилер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.2. – М.: Недра, 1966. – 362 с.
10. Недела И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Металлургия, 1975. – 247 с.
11. 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. – September 1-3, 1999. – P. 51.
12. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
13. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1967. – 219 с.
14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1982. – 160 с.
15. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. – М.: Наука, 1981. – 247 с.
16. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. – К.: Техника, 1964. – 35 с.
17. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1973. – 125 с.
18. Gomonaj V., Golub N., Gomonaj P., Szekeresh K. Mechanism of Ethane transformation on acid catalysts // IV Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications”. – Lublin, Poland. – September 1-3, 1999. – P. 57.
19. Gomonay V., Barenblat 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, 2001. – P. 73-75.
20. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К.: Наукова думка, 1977. – 173 с.

Стаття надійшла до редакції: 24.04.2013

THE SPECIAL FEATURES OF HETEROGENEOUS CONVERSION N-ALKANES ON SOME COMPLEX OXIDE CATALYSTS

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

Synthesized and investigated complex oxide catalysts type of $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$ and $mMe_xO_y \cdot nP_2O_5$. Investigated their physicochemical properties and catalytic activity in the reactions of partial oxidation of C₁-C₄-alkanes. It is established that the products of deep oxidation of intermediates and conversion of n-alkanes are formed by different independent routes. This is due to the presence on the surface of solid contacts different nature of adsorption centers with the formation of different surface structures: formiate and aldehyde types. The influence of surface acidity on the formation of formaldehyde, methanol and formic acid.