

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.

## ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОЇ ОКСИДНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ ПАРЦІАЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ ЛЕГКИХ ВУГЛЕВОДНІВ

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

Пошук нових підходів для цілеспрямо-ваного регулювання структурних, фізико-хімічних параметрів та створення відповідних умов для формування оптимальних поверхневих комплексів для одержання нових активних, високо-селективних і дешевих каталізаторів парціального окиснення *n*-алканів є надзвичайно актуальною проблемою.

Встановлено [1-4], що особливостями групи каталізаторів типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$  є сталість їх хімічного складу, широкий спектр зміни кислотних властивостей поверхні, мала рухливість кисню кристалічної ґратки.

Тому метою даної роботи було синтезувати нові складні оксидні алюмофосфатні каталітичні системи типу  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$  з різним вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$ , які володіють кислотними властивостями поверхні та дослідити вплив способів регулювання їх поверхневих властивостей на каталітичну активність в реакції парціального окиснення легких вуглеводнів.

### Експериментальна частина

Алюмофосфатні каталізатори з різним вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$  синтезували згідно розробленої методики [5]. Фізико-хімічні параметри каталізаторів вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу. Для розрахунку параметрів елементарної ґратки сполук використовували програмний пакет XTLSM. Вимірювання величини питомої поверхні і кислотності зразків здійснювали при відповідних температурах прожарювання.

З метою диференціації поверхневих кислотних центрів паралельно знімали ІЧ-

спектри алюмофосфатів методом адсорбції аміаку. Величину питомої поверхні зразків визначали низькотемпературною адсорбцією азоту методом БЕТ. Сумарну кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) каталізаторів визначали методом Джонсона в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила  $\pm 0,001$  ммоль/г. Питому концентрацію кислотних центрів (ммоль/м<sup>2</sup>) визначали з врахуванням величини поверхні відповідних зразків

Каталітичні властивості синтезованих алюмофосфатів вивчали в реакції парціального окиснення  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -вуглеводнів. В стаціонарних умовах процес досліджували на проточно-циркуляційній установці в кварцевому реакторі, доповненій «гартуючим» пристроєм. Розмір зерен каталізатора становив 1-3 мм. Вплив температури на кінетику перетворення метану досліджували в інтервалі  $T=623-973$  К (етану в інтервалі  $T=623-823$  К, час контактування для  $\text{CH}_4$  змінювали в межах 6,2-31,1 с (для етану 0,3-2,25 с). Склад вихідних газових сумішей становив:  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]=2:1$  та  $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{O}_2]=1:1$ . В нестаціонарному режимі каталітичні властивості складних оксидних систем типу  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$  вивчали імпульсним мікрокаталітичним методом [1, 2]. Аналіз вихідної газової суміші і продуктів реакції здійснювали паралельно хроматографічним і хімічними методами.

### Результати дослідження та їх обговорення

Всі синтезовані алюмофосфатні каталізатори, їх склад та позначення приведені в табл. 1.

**Таблиця 1.** Склад та позначення синтезованих алюмофосфатних каталізаторів

№ п/п	Зразок	Співвідношення $n = P_2O_5:Al_2O_3$ , мас. %
1	AlP-1	0,00
2	AlP -2	0,27
3	AlP -3	0,49
4	AlP -4	0,60
5	AlP -5	0,70
6	AlP -6	0,90
7	AlP -7	1,39

Визначення поверхневої кислотності синтезованих складних оксидних алюмофосфатних каталітичних систем типу  $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$  з різним вмістом  $Al_2O_3$  і  $P_2O_5$  свідчить, що всі синтезовані зразки володіють кислотними властивостями поверхні. Встановлено, по мірі підвищення вмісту оксиду  $P_2O_5$  в структурі каталізатора величина поверхневої кислотності зростає. При цьому концентрація кислотних центрів  $Z_k$  збільшується експоненціально, досягаючи максимальної величини поверхневої кислотності у вказаній серії каталізаторів на зразку AlP-7. Це обумовлено підвищенням в структурі твердої фази частки більш кислотного оксиду  $P_2O_5$  по відношенню до  $Al_2O_3$ . Проте концентрація окисно-відновних центрів  $Z_0$  проходить через точку мінімуму. Водночас на поверхні всіх твердих фаз утворюються активні центри середньої сили і слабокислотні, які безпосередньо відповідають за парціальне окиснення n-алканів [1-4, 6, 7].

Використання сучасних фізико-хімічних методів аналізу: РФА, ДТА, ДТГ, ІЧ-спектроскопії, вимірювання питомої поверхні, хімічного аналізу підтвердили наявність всіх необхідних параметрів для одержаних складних каталітичних систем типу  $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ : високої хімічної і термічної стійкості, розвиненої поверхні, активних кислотних центрів. Це дає змогу ефективно використовувати синтезовані алюмофосфати в процесах окиснення вуглеводнів, зокрема, і в реакціях парціального окиснення  $C_1$ - $C_2$ -вуглеводнів.

Дослідження каталітичних властивостей синтезованих алюмофосфатів підтверджує, що в реакції парціального окиснення як метану, так і етану максимальною

каталітичною активністю володіють зразки, прожарені при температурі 873 К. Це зумовлене наявністю відповідної кристалічної структури і кислотності поверхні та активних кислотних центрів необхідної сили (слабкі кислотні центри та середньої сили), які сприяють парціальному окисненню вуглеводнів. Сильні кислотні центри зумовлюють їх глибоке окиснення, що повністю узгоджується з [1-4, 6, 7]. При вищих температурах термообробки (вище 873 К), внаслідок повного зневоднення синтезованих твердих фаз, утворюються каталітично інертні алюмофосфати.

Встановлено, що основними продуктами перетворення метану на всіх синтезованих алюмофосфатах є формальдегід і оксиди карбону: CO та  $CO_2$ . Одержані кінетичні дані підтверджують, що зміна кислотності поверхні алюмофосфатів обумовлює відповідні зміни їх каталітичних властивостей: активності та селективності.

Зміна каталітичної активності, згідно рівняння:

$$W = k_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot \Theta \quad (1),$$

визначається зміною добутку  $k_{CH_4} \cdot \Theta$  (при  $P_{CH_4} = const$ ). Оскільки, для серії синтезованих каталітичних алюмофосфатних систем енергія зв'язку кисню з поверхнею залишається практично сталою ( $q_s = const$ ), а константа швидкості  $k_{CH_4}$  практично не залежить від величини  $q_s$ , тому швидкість сумарного каталітичного процесу залежить тільки від покриття поверхні зразків киснем. Так як концентрація кисневих центрів в залежності від співвідношення  $P_2O_5:Al_2O_3$  проходить через мінімум, тому слід було очікувати, що крива нестационарної

активності теж проходить через мінімальні точки по мірі зростання величини  $n$ . Як і прогнозувалось, така симбатна залежність спостерігається на синтезованих алюмофосфатах для процесу окиснення вуглеводню і в нестационарних умовах.

Якщо ж  $\Theta \rightarrow \Theta_{стац.}$ , тоді активність каталізатора не повинна залежати від  $Z_0$ , тобто від величини  $n$ . Одержані результати підтверджують, що ця закономірність теж спостерігається на одержаних алюмофосфатах, оскільки їх каталітична активність, виміряна в стаціонарних умовах, не залежить від співвідношення  $n = P_2O_5:Al_2O_3$ . Також встановлено, що в інтервалі  $0,5 > n > 0,9$  швидкість стаціонарного процесу стає практично рівною швидкості нестационарного процесу ( $W_{стац.} \approx W_{нестаци.}$ ). Очевидно, це обумовлено тим, що при зазначених співвідношеннях вмісту оксидів  $P_2O_5:Al_2O_3$  в структурі каталізатора стаціонарний склад поверхневого шару алюмофосфатних зразків близький до його нестационарного складу. Для чистого ж оксиду алюмінію та алюмофосфату стехіометричного складу ( $AlPO_4$ )  $Z_{нестаци.} \gg Z_{стац.}$ , тому й швидкість процесу змінюється аналогічно ( $W_{нестаци.} \gg W_{стац.}$ ).

Проте залежність селективності синтезованих каталізаторів від їх поверхневих властивостей дещо відрізняється. Так при фіксованій міцності зв'язку кисню селективність м'якого окиснення метану у формальдегід зростає по мірі підвищення величини кислотності каталізаторів, згідно рівняння (2):

$$S_{НСНО} = [1 + (k_4 / k_3) \cdot \Theta]^{-1} \quad (2),$$

де  $k_{CH_4}$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  – відповідні константи швидкості стадій окиснення метану, десорбції та доокиснення формальдегіду.

Одержані експериментальні дані свідчать, що ці закономірності в основному зберігаються для системи  $P_2O_5 - Al_2O_3$ . Сумарна селективність продуктів глибокого окиснення  $\sum S_{CO} + S_{CO_2}$  має обернено пропорційну залежність від величини кислотності. Зниження селективності по формальдегіду пов'язане з різким збільшенням концентрації кислотних центрів для зразків зі стехіометричним співвідношенням оксидів  $P_2O_5$  та  $Al_2O_3$ . Очевидно, це пов'язано з тим,

що при високих кислотностях каталізатора поверхневі сполуки  $ZCH_2O$  міцно зв'язані з поверхнею, тому подальша десорбція  $НСНО$  утруднюється. Константа швидкості  $k_3$  зменшується,  $k_4$  збільшується і, як наслідок, зменшується селективність по формальдегіду  $S_{НСНО}$ . Ця закономірність повністю узгоджується з [1, 4].

Важливо також зазначити, що розпочинаючи з  $n=0,2$  (рис. 2), селективність по диоксиду вуглецю практично залишається сталою для всіх зразків алюмофосфатів. Така закономірність може бути обумовлена тим, що константа доокиснення поверхневої сполуки  $ZCH_2O$  визначається, в основному, міцністю зв'язку кисень-каталізатор, яка в свою чергу є сталою практично для всіх одержаних алюмофосфатних зразків (крім  $Al_2O_3$ ).

Основними продуктами перетворення етану на всіх синтезованих алюмофосфатах є етилен та оксиди вуглецю:  $CO$  та  $CO_2$ . Одержані кінетичні закономірності для даного процесу співпадають з аналогічними залежностями процесу парціального окиснення метану на синтезованих зразках.

Кінетичні дані також підтверджують, що процеси окиснення метану та етану на синтезованих алюмофосфатних каталізаторах належать до типу кислотно-каталітичних гетерогенних реакцій [8], які відбуваються у вигляді паралельно-последовної стадій.

Аналіз експериментальних даних свідчить, що існують відповідні кореляції між складом, величиною кислотності поверхні, фізико-хімічними параметрами та каталітичною активністю синтезованих алюмофосфатів. Вирішальний вплив на селективність та активність каталізаторів даної серії зразків має, як і прогнозувалось, величина кислотності поверхні, яка залежить від вмісту в структурі складного оксидного каталізатора оксиду фосфору.

Співвідношення  $P_2O_5:Al_2O_3$  в структурі синтезованих алюмофосфатних каталізаторів впливає не лише на кислотність поверхні та енергію зв'язку поверхневого кисню, але й на геометричну структуру зразків [1-4].

Встановлені закономірності протікання процесів парціального окиснення метану та етану на синтезованих алюмофосфатах повністю узгоджуються із встановленими критеріями прогнозованого підбору каталіза-

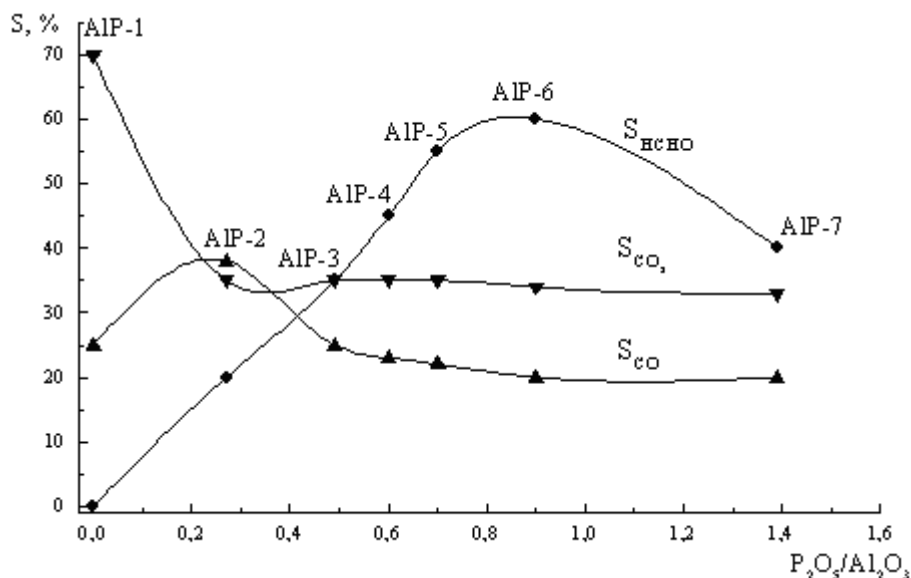


Рис. 1. Залежність селективності по продуктам окиснення метану на алюмофосфатних каталізаторах від співвідношення P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

торів вибіркового окислення н-алканів в цінні продукти [1, 2, 9], згідно яких каталізатор повинен поєднувати собі кислотність поверхні і помірну міцність зв'язку поверхневого кисню.

Отже, селективний каталізатор перетворення метану в формальдегід та етану в етилен повинен володіти певним хімічним складом з відповідною структурою, необхідною для утворення активного проміжкового комплексу, з якого в наступних стадіях утворюється формальдегід або етилен, а також відповідними фізико-хімічними параметрами, серед яких кислотні властивості поверхні повинні бути оптимальними для процесів десорбції утвореного комплексу.

Таким чином використання нових підходів в процесі синтезу каталізаторів дозволило одержати новий активний і високоселективний каталізатор парціального окиснення метану та етану AIP-6, який має відмінні від інших систем ІЧ-спектри, необхідної сили і концентрації кислотні активні центри на поверхні, і як наслідок, особливі каталітичні властивості. Саме врахування цих факторів та встановлення кореляції між фізико-хімічними та каталітичними властивостями дозволяє прогнозувати приготування найбільш активних і вибіркового каталізаторів процесу

окиснення н-алканів в напрямку утворення цільового продукту реакції [10].

Одержаний алюмофосфатний каталізатор AIP-6 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0,9), який володіє максимальною селективністю як по формальдегіду, так і по етилену може бути використаний в хімічній промисловості в якості ефективного каталізатора перетворення C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-вуглеводнів в цінні продукти.

## Висновки

Одержані експериментальні дані дослідження процесу каталітичного окиснення C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-вуглеводнів свідчать, що:

1. Регулюванням співвідношення P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в структурі каталізатора можна суттєво впливати на селективність складних оксидних алюмофосфатних каталітичних систем типу xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:yP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в стаціонарному режимі і на їх активність в нестаціонарному режимі процесу парціального окиснення легких вуглеводнів.

2. Оптимальна величина селективності спостерігається для зразка AIP-6 з масовим співвідношенням оксидів P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,9, в якого стаціонарна активність співпадає з нестаціонарною активністю.

3. Поверхневий склад оптимального каталізатора AIP-6 співпадає зі складом об'єму каталізатора.

4. Встановлені закономірності взаємозв'язку поверхневих властивостей синтезованих алюмофосфатів з їх каталітичними властивостями в реакціях парціального окиснення  $C_1$ - $C_2$ -вуглеводнів.

#### 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 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. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення  $C_1$ - $C_4$  вуглеводнів. Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. 1997, 2, 81-86.
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. 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.

7. 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, Ukraina. 2001, P. 73-75.

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

9. Секереш К.Ю., Голуб Н.П., Гомонай В.І. Закономірності підбору катализаторів парціального окиснення метану та етану. Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. 1997, 2, 105-109.

10. Гомонай В. І., Голуб Н. П., Баренблат І. О., Секереш К. Ю. Моделювання процесу каталітичного окиснення n-алканів. Міжнар. наук.-практ. конф. «Динаміка наукових досліджень». Дніпропетровськ, Україна. 2002, С. 18-20.

Стаття надійшла до редакції: 25.09.2014.

### INFLUENCE OF SURFACE PROPERTIES OF COMPLEX OXIDE SYSTEMS SUCH $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ ON THE CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTIONS PARTIAL OXIDATION OF LIGHT HYDROCARBONS

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

Acid, oxydation-reductive and catalytic properties of the catalysts of system  $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$  have been studied. It has been established that the regulation  $P_2O_5 / Al_2O_3$  correlation may greatly influence on non-steady catalyst activity as well as selectivity of catalysts operating in stationary conditions. Sample with  $P_2O_5/Al_2O_3=0,9$  in which stationary activity coincides with non-steady one has optimum selectivity by formaldehyde and ethylene. The regularities of the relationship of the surface properties of the synthesized alyumofosfates their catalytic properties in reactions of partial oxidation of  $C_1$ - $C_2$ -hydrocarbons.