

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., викл.; 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.

## КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПАРЦІАЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ НИЖЧИХ ВУГЛЕВОДНІВ НА ФОСФАТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

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

Алкани природного газу розглядаються зараз як найбільш перспективні сировинні джерела для різних галузей промисловості: хімічної, паливно-енергетичної, біотехнологічної, металургійної, нафто- та газо-переробної тощо.

Проте ступінь хімічної переробки компонентів природного газу залишається на низькому рівні, оскільки на сьогодні природний газ переважно застосовується в енергетичних цілях. Водночас значна частина попутного нафтового газу спалюється в факелах, призводячи до незворотньої втрати цінної сировини та зумовлюючи серйозні екологічні проблеми в регіонах видобутку. Таке нераціональне ставлення до альтернативних джерел сировини вимагає якнайшвидшого створення нових ефективних технологій переробки легкої вуглеводневої сировини в цінні продукти та напівпродукти.

Тому хімія нижчих алканів є одним із найперспективніших напрямків, які зараз найбільш інтенсивно розвиваються [1].

Але висока стабільність молекул метану та етану затрудняє їх ефективну хімічну переробку внаслідок складності їх активації. Термодинамічні обмеження можуть бути подолані за рахунок використання реакцій окиснення вуглеводнів киснем або сполуками, що містять його. Однак при цьому виникає проблема, пов'язана з протіканням реакцій глибокого окиснення і зниженням селективності по цільових продуктах. Ці завдання вирішуються шляхом оптимізації умов парціального окиснення і підбору каталізаторів з високою активністю, селективністю та стабільністю.

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 природа та сила активних центрів поверхні самого каталізатора.

Тому в даний час чітко намітилися три основні напрямки гетерогенно-каталітичного перетворення метану в цінні продукти: в формальдегід, в  $C_2$ -вуглеводні та в рідкі вуглеводні. При цьому утворення значних виходів формальдегіду при окисненні метану молекулярним киснем обумовлено парціальним його перетворенням на кислотних типах контактів [2],  $C_2$ -вуглеводнів – на основних каталізаторах окиснювальної димеризації в присутності кисню [3], бензену та інших ароматичних вуглеводнів – на сильних кислотних цеолітвміщуючих контактів [4].

Володіючи більш високою реакційною здатністю, порівняно з молекулою метану, етан може бути ефективно використаний як для синтезу етилену, так і цінних кисневмісних продуктів (спиртів, альдегідів, карбонових кислот тощо). В той же час, не даючи широкого спектру продуктів перетворення, порівняно з пропаном та н-бутаном, етан забезпечує високу селективність даного процесу. Відповідно це потребує розробки нових недорогих, активних і високоселективних каталізаторів. Застосування саме складних оксидних каталізаторів дає змогу ефективно здійснювати процес парціального окиснення етану [5].

Таким чином, як свідчать літературні дані [6-8], особливо важливою і необхідною властивістю каталізаторів парціального окиснення н-алканів, крім складу, є оптимальні основні та кислотні властивості їх поверхні.

Тому метою даної роботи було синтезувати складні оксидні каталізатори

типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ , які б володіли основними та кислотними властивостями поверхні в широкому інтервалі; дослідити їх фізико-хімічні параметри; вивчити вплив різних факторів на їх каталітичні властивості, кінетику й механізм протікання процесів парціального окиснення  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -вуглеводнів та встановити кінетичні закономірності процесів для одержання активних і високо-селективних каталізаторів й ефективної розробки теорії прогнозованого підбору каталізаторів перетворення *n*-алканів.

### Методика експерименту

Складні оксидні фосфатні каталізатори типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$  на основі *d*-металів Періодичної системи Д.І.Менделєєва синтезували згідно розроблених методик [5, 6, 9]. 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 диференційно-термічного, рентгенофазового, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу [10-19]. 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 зразків методом адсорбції аміаку. Величину питомої поверхні зразків визначали низькотемпературною адсорбцією азоту методом БЕТ. Сумарну основність та кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) каталізаторів визначали методом Джонсона [19] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила  $\pm 0,001$  ммоль/г. Питому концентрацію кислотних центрів (ммоль/м<sup>2</sup>) визначали із врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

Каталітичні властивості синтезованих фосфатів вивчали в реакціях парціального окиснення метану та етану як на проточній установці, так і проточно-циркуляційного типу в кварцевому реакторі, доповненому гартуючим пристроєм в стаціонарних та нестационарних умовах каталізу [5]. 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  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -вуглеводнів досліджували в інтервалі  $T=393$ - $973$  K, час контактування змінювали в межах 0,3-31,1 с. Склад вихідної газової суміші при цьому становив:  $[\text{CH}_4] : [\text{O}_2] = 2:1$  та  $[\text{C}_2\text{H}_6] : [\text{O}_2] = 1:1$ .

### Одержані результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані свідчать, що всі синтезовані фосфатні каталізатори є твердими фазами.

Результати рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного аналізів одержаних каталізаторів підтверджують сталість їх хімічного складу, високу термічну стійкість, наявність активних центрів різної сили, широкий спектр зміни основних та кислотних властивостей поверхні, малу рухливість кисню кристалічної ґратки. Це дає змогу ефективно використовувати синтезовані складні оксидні системи типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$  в якості активних гетерогенних каталізаторів парціального окиснення *n*-алканів.

Дослідження каталітичних властивостей одержаних фосфатів в реакціях м'якого перетворення  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -вуглеводнів молекулярним киснем підтвердило вплив різних факторів (температури, часу контактування, складу вихідної газової суміші, розміру зерен каталізатора тощо) на природу, кінетику та механізм утворення різних продуктів.

Одержані результати свідчать, що в залежності від природи центрального іону металу в складі синтезованих фосфатних каталізаторів типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ , можна варіювати в широкому діапазоні їх як основні, так і кислотні властивості

Водночас встановлена залежність відповідності величини основності або

кислотності поверхні всіх одержаних фосфатів з електронегативністю катіону металів ( $E_f$ ).

Величину електронегативності катіона металу ( $E_f$ ) розраховували за формулою:

$$E_f = E_j \cdot 0,16 / r \text{ (нНьютон)},$$

де  $E_j$  – останній іонізаційний потенціал іона, що відповідає його ступеню окиснення, eВ;

$r$  – радіус іона, нм.

Встановлено, що по мірі зростання абсолютної величини електронегативності катіона металу ( $E_f$ ) в структурі каталізатора зменшується основність і підвищується кислотність його поверхні.

Спостерігаються також загальні закономірності перетворення метану в формальдегід,  $C_2$ -вуглеводні і продукти глибокого окиснення (CO та  $CO_2$ ). Зокрема, в якості корелюючих факторів були вибрані: енергія зв'язку поверхневого кисню в складних оксидах, кислотні та основні властивості поверхні. Це обумовлено тим, що зазначені фактори є незалежними і взаємодія молекули метану з поверхнею контактів не ускладнюється вторинними процесами внаслідок відсутності в неї нерозділених електронних пар і тому не виникає схильності до кислотно-основної взаємодії.

Також аналіз експериментальних даних підтверджує, що основні властивості поверхні досліджених фосфатних каталізаторів є визначальними для спрямування реакції по маршруту окиснювальної дегідродимеризації метану. Достатньо висока кислотність контактів, в свою чергу, є необхідною умовою утворення іншого цінного продукту – кисневмісної сполуки метану – формальдегіду.

Узагальнюючий аналіз результатів дослідження свідчить, що саме конкуренцією цих властивостей визначається селективність по HCHO ( $S_{HCHO}$ ) і  $C_2$ -вуглеводнях ( $S_{C_2}$ ). Водночас складні оксиди перехідних металів ( $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) розташовані на перетині кривих селективності по формальдегіду HCHO і  $C_2$ -вуглеводнях.

Також одержані експериментальні дані свідчать, що зазначені складні оксиди мають низьку вибірковість по продуктах селектив-

ного окиснення і високу по продуктах глибокого перетворення (CO і  $CO_2$ ).

При окисненні метану для всіх досліджених фосфатних каталізаторів спостерігаються й деякі загальні кінетичні закономірності: криві виходу формальдегіду і  $C_2$ -вуглеводнів зростають по мірі зменшення співвідношення вмісту кисню та метану  $[O_2] / [CH_4]$  у вихідній реакційній суміші.

Водночас температурна залежність виходу продуктів селективного окиснення метану має різний характер. Зокрема, на кривих утворення формальдегіду спостерігається максимум в області 620-630°C, після чого крива різко знижується. Крива виходу етилену має S-подібний характер, досягаючи максимуму в області 800°C. При цьому хід кривої утворення етану в залежності від температури симпатний ходу кривої утворення етилену в залежності від цього ж фактора.

Аналіз одержаних експериментальних даних свідчить і про різку відмінність ходу кривих виходу HCHO та  $C_2$ -вуглеводнів, які спостерігаються в залежності від часу контактування вихідної реакційної суміші з поверхнею досліджених каталізаторів. Так на кривій утворення формальдегіду (HCHO) спостерігається чітко виражений максимум, тоді як виходу  $C_2$ -вуглеводнів безперервно зростають по мірі підвищення часу контактування в широкому інтервалі.

Таким чином, очевидно, що активація молекули метану на поверхні даного типу контактів протікає дисоціативно з утворенням адсорбованих метильних радикалів  $(CH_3)_{адс.}$  і зв'язуванням атома водню. Процес утворення формальдегіду протікає гетерогенно за участю кислотних центрів поверхні. Утворення ж  $C_2$ -вуглеводнів відбувається по гетерогенно-гомогенному механізму. Зокрема, спочатку метильні радикали десорбуються в об'єм, утворюючи етан, а потім на гетерогенній поверхні каталізатора протікає його дегідрогенізація в етилен. Водночас встановлено, що утворення  $C_2$ -вуглеводнів по гетерогенно-гомогенного механізму протікає ефективно як на сильних основних, так і на сильних кислотних центрах поверхні в області температур вище 650°C.

В реакції парціального окиснення етану спостерігаються аналогічні закономірності на досліджених складних оксидних фосфатних каталізаторах типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ , як і для метану. Водночас спостерігається перетворення етану не у формальдегід, а в етилен. Встановлено, що сильні кислотні центри, як і основні, спрямовують процес в напрямку глибокого окиснення  $\text{C}_2\text{H}_6$ , продукти м'якого перетворення утворюються на слабких кислотних центрах та середньої сили. При цьому активність твердих кислотних каталізаторів окиснення  $\text{CH}_4$  та  $\text{C}_2\text{H}_6$  визначаються міцністю зв'язку кисню з поверхнею, оскільки в лімітуючій стадії розривається зв'язок кисень-каталізатор [20]. Поверхнева основність та кислотність має суттєве значення для селективності каталізатора. Одержані дані добре узгоджуються з [2, 5, 9, 18-23], підтверджуючи важливу роль поверхневих властивостей оксидних каталізаторів та існування їх кореляції з каталітичними параметрами твердих фаз в реакціях парціального окиснення легких вуглеводнів.

Таким чином одержані нові дешеві активні і високоселективні каталізатори парціального окиснення легких вуглеводнів (метану та етану) в цінні продукти хімічної промисловості. 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 [2, 5, 23], підтверджуючи, що активний і високоселективний каталізатор повинен поєднувати в собі відповідну основність та кислотність поверхні і помірну міцність зв'язку поверхневого кисню. Одержані результати дають змогу ефективно розробляти теорію прогнозованого підбору каталізаторів окиснення *n*-алканів.

### Висновки

Одержані експериментальні дані свідчать, що:

1. Синтезовані та досліджені ефективні складні оксидні каталізатори типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ , які володіють широким діапазоном основних та кислотних властивостей поверхні.

2. Досліджено склад, структуру та фізико-хімічні параметри зразків.

3. Встановлено, 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 основних та кислотних властивостей поверхні, мала рухливість кисню кристалічної ґратки.

4. Встановлений взаємозв'язок між способом приготування, складом одержаних оксидних каталізаторів та їх фізико-хімічними параметрами.

5. Встановлені закономірності процесів перетворення метану та етану при взаємодії з молекулярним киснем на складних оксидних фосфатних каталізаторах.

6. Вивчено вплив різних факторів на каталітичні властивості одержаних складних оксидів, кінетику й механізм протікання процесів парціального окиснення  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -вуглеводнів.

7. Встановлені кореляції та закономірності між складом, поверхневими властивостями фосфатних каталізаторів та їх каталітичними параметрами в реакціях парціального окиснення легких вуглеводнів.

### Список використаних джерел

1. Ковтун Г.О. Альтернативні моторні палива *Вісн. НАН України*. 2005, 2, 19-26.
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. Миначев Х.М., Усачев Н.П., Удуд В.Н., Ходаков Ю.С. Окислительная конденсация метана новый путь синтеза этана, этилена и других углеводородов. *Успехи химии*. 1988, 57(3), 385-405.
4. Соколовский В.Д., Юрьева Т.М., Матрос Ю.Ш., Ионе К.Г., Лихолобов В.А., Пармон В.Н., Замираев К.И. Каталитическая химия и технология  $\text{C}_1$  соединений. *Успехи химии*. 1989, 58(1), 6-16.
5. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, 1996*.
6. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних каталізаторів в реакції окиснення метану: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, ІФХ АН УРСР, Київ, 1978*.

7. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы*. 1980, 18, 66-75.
8. Жермен Дж. Каталитическое превращение углеводородов. М.: Мир, 1972. С. 50.
9. 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.
10. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Уманского Я. М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961. С. 860.
11. Диллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.2. М.: Недра, 1966. С. 362.
12. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975. С. 247.
13. 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.
14. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.
15. 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.
16. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1982. С. 160.
17. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. С. 247.
18. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. К.: Техника, 1964. С. 35.
19. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 125.
20. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: Наукова думка, 1977. С. 173.
21. 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.
22. 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, Ukraine. 2001, P. 73-75.
23. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81-86.

Стаття надійшла до редакції: 02.12.2015.

## KINETIC LAWS OF THE PARTIAL OXIDATION OF LOWEST HYDROCARBONS IN PHOSPHATE CATALYST

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

Synthesized and studied effective complex oxide catalysts type  $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ , who possess a wide range of basic and acidic surface properties. Investigated their composition, structure and physico-chemical parameters. Established that the features of this group of catalysts is constancy of their chemical composition, changes in a wide range of basic and acidic surface properties, low mobility of lattice oxygen. The correlation between the composition and patterns, surface properties of phosphate catalysts and catalytic reactions parameters in the partial oxidation of light hydrocarbons.