

УДК. 541.128.13

Дзямко В.М., к.х.н., доц.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.

ПАРЦІАЛЬНЕ КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ C₃-C₄ ВУГЛЕВОДНІВ НА ФОСФАТІ ХРОМУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: dzyamko.v@azet.sk

Проблема каталітичного перетворення парафінових вуглеводнів на сьогодні має важливе значення, що зв'язано з необхідністю збільшення об'ємів виробництва синтетичних матеріалів, пластмас, штучного палива та інших речовин. Останнім часом велика увага дослідників приділяється перетворенню C₃-C₄ вуглеводнів, так як при їх неповному окисненні можна отримати ряд важливих продуктів: спирти, альдегіди, кислоти та інші. Деякі з цих процесів реалізовані в промислового масштабі, інші, знаходяться на стадії інтенсивних лабораторних досліджень [1-2].

Аналіз літературних даних з досліджуваної проблеми показує, що в даних процесах широко використовуються гетерогенні каталізатори оксидної природи, зокрема фосфати металів типу $m\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$ [3-4]. В порівнянні з простими оксидами, вони володіють високою кислотністю поверхневих Р-ОН груп [5], причому силу кислотних центрів можна регулювати шляхом термічної обробки або введенням промотуючих добавок різної природи [4]. Крім того, фосфати металів можна одержувати в різному стані – від аморфного до кристалічного, що дозволяє змінювати їх деякі фізико-хімічні характеристики (пористість, питому поверхню). Термічна стабільність фосфатних каталізаторів практично не поступається оксидам; більшість з них термостабільні до 1200К, тобто в температурному інтервалі гетерогенного каталізу.

Метою даної роботи було вивчення реакції окиснення пропану, н-бутану та їх суміші на фосфаті хрому та дослідження умов одержання на їх основі цінних продуктів.

Експериментальна частина

Хромофосфатний каталізатор готували за методикою описаною в роботі [6]. Одержаний каталізатор піддали термічній обробці і визначали його сумарну кислотність поверхні методом Джонсона [7] та величину питомої поверхні. Дослідження реакції окиснення вуглеводнів проводили киснем повітря при атмосферному тиску в проточному кварцовому реакторі, доповненому гартуючим пристроєм [8]. Досліджувана суміш містила 20% вуглеводню та 80% повітря. Співвідношення пропану і бутану в пропан-бутановій суміші складало C₃:C₄=1:1,25. Всі дослідження проводили на гранульованому каталізаторі, діаметр зерен 2-3 мм, висота шару каталізатору – 6 см і часі контактування $\tau=0,9\text{с}$. Продукти каталітичного перетворення вуглеводнів визначали хроматографічно [9].

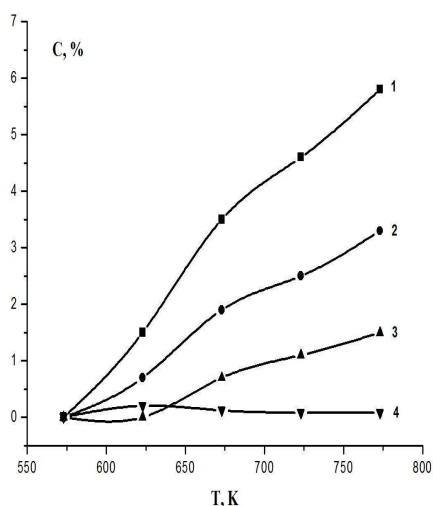
Результати дослідження та їх обговорення

За даними фізико-хімічних аналізів одержаний каталізатор має формулу CrPO₄. Аналіз даних, приведених в табл. 1 показує, що на поверхні досліджуваного каталізатору присутні кислотні центри різної сили, причому концентрація сильних кислотних центрів з рК=+4,8 ммоль/г найвища і по мірі зменшення сили кислотних центрів концентрація їх знижується. Каталізатор після термічної обробки переходить з аморфного стану в кристалічний, а кислотність поверхні становить 0,25 ммоль/г. Потрібно відмітити, що термообробка каталізатору приводить до зниження його сумарної кислотності з 0,36 до 0,25 ммоль/г, причому це зменшення відбувається за рахунок зменшення концентрації слабких центрів і центрів середньої сили.

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості хром-фосфатного каталізатору

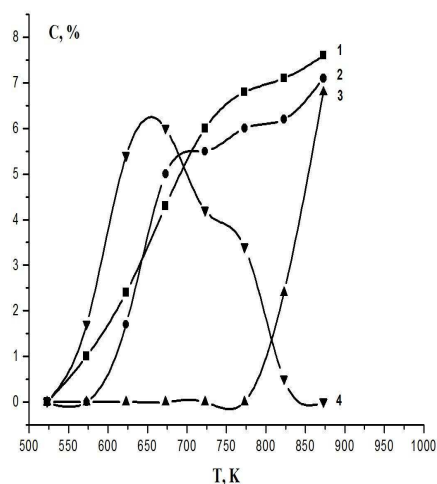
Функція розподілу за кислотною силою							pK _a , ммоль/г	S _{питт.} , м ² /г	
+4,8	+4,0	+3,3	+1,5	+0,8	-2,4	-3,3			-5,6
Вихідний фосфат хрому після висушування при 383К									
0,09	0,07	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,36	136
Після термообробки при 1023К									
0,10	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	-	0,25	91

На рентгенограмі твердої фази після висушування спостерігали розмиті слабої інтенсивності лінії через дрібнокристалічний стан твердої фази. В процесі термообробки проходить зменшення питомої поверхні каталізатору зі 136 м²/г до 91 м²/г. у зв'язку з кристалізацією. Термообробка суттєво впливає на властивості хром-фосфатного каталізатору. За даними РФА термообробка призводить до переходу каталізатору з аморфного стану в кристалічний.

**Рис. 1.** Вплив температури на процес окиснення пропану на фосфаті хрому: $\tau=0,9$ с, 1 – CO₂, 2 – CO, 3 – C_nH_{n+2}, 4 – C₃H₆O + CH₂O.

Для виявлення впливу температури на хід процесу окиснення пропану досліди ставили при часі контактування реакційної суміші з каталізатором рівному 0,9 с (рис. 1). Як видно з даних рисунку, процес окиснення пропану починається при температурі 573К. По мірі підвищення температури концентрація продуктів глибокого окислення – оксиду карбону(IV) (рис. 1, крива 1) і оксиду карбону(II) (крива 2) зростає. Зростає і кількість ненасичених вуглеводнів у продуктах реакції

(крива 3), концентрація яких при температурі близько 800К не перевищує 1,5%.

**Рис. 2.** Вплив температури на процес окиснення н-бутану на фосфаті хрому: $\tau=0,9$ с, 1 – CO₂, 2 – CO, 3 – C_nH_{2n+2}, 4 – CH₃CHO.

Потрібно відмітити, що серед цінних кисневмісних продуктів реакції окислення пропану на досліджуваному каталізаторі виявлено суміш пропіонового альдегіду і формальдегіду, однак концентрація їх не перевищує 0,2%.

Хроматографічний аналіз рідких продуктів реакції показав, що при температурі 673К, коли утворюється максимальна кількість альдегідів, конденсат містить близько 2% формальдегіду і 6,2% пропіонового альдегіду.

Якщо порівняти рисунки 1 і 2, то можна побачити, що температура початку окиснення н-бутану на фосфаті хрому на 50° менша, ніж для пропану. Ще одна відмінність полягає в тому, що якщо продуктами м'якого окислення пропану є пропіоновий альдегід і формальдегід, то у випадку окиснення н-бутану – оцтовий альдегід. Причому з н-бутану утворюється майже в 30 разів більше

альдегіду (рис. 2, крива 4), ніж з пропану в аналогічних умовах (рис. 1, крива 4). Однаковим для даних процесів є те, що максимальні кількості альдегідів як з пропану, так і з н-бутану утворюються при температурі близько 673К. При даній температурі з н-бутану утворюється 6 об.% оцтового альдегіду (рис. 2, крива 4). В інтервалі температур 823-873К серед рідких продуктів реакції зафіксовано сліди формальдегіду (до 1 об.%).). Що стосується ненасичених вуглеводнів, то їх концентрація в суміші продуктів реакції при температурі 900К досягає близько 7 об.% (рис. 2, крива 3).

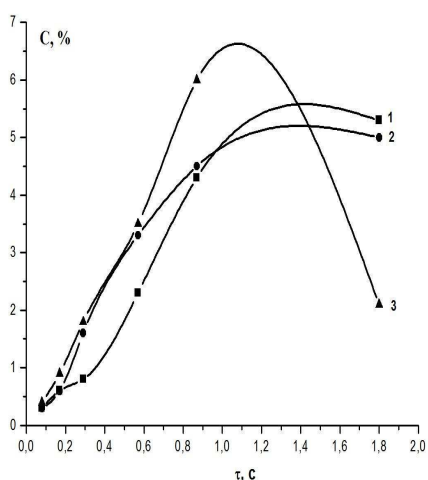


Рис. 3. Залежність концентрації продуктів перетворення н-бутану від часу його контактування з каталізатором - фосфатом хрому: $T=673\text{K}$, 1 – CO_2 , 2 – CO , 3 – CH_3CHO .

Час контактування реакційної суміші з каталізатором суттєво впливає на кінетику і якісний склад продуктів окиснення н-бутану (рис. 3). З даних рисунку видно, що при підвищенні часу контактування концентрації всіх продуктів окиснення н-бутану зростають, за винятком оцтового альдегіду, крива утворення якого (крива 3) проходить через максимум при часі контактування рівному 1с.

З економічної точки зору доцільніше використовувати як сировину для одержання цінних продуктів не чисті вуглеводні – пропан і н-бутан, а пропан-бутанову фракцію. На рис. 4 представлені результати по окисненню суміші $\text{C}_3\text{-C}_4$ вуглеводнів на досліджуваному каталізаторі. З суміші вугле-

воднів при температурі 673К вдається отримати лише 3,5 об.% оцтового альдегіду (рис. 4, крива 4), тоді як шляхом окиснення н-бутану можна отримати майже у 2 рази більше цього продукту – 6 об.% (рис. 2, крива 4). Це пояснюється тим, що на даному каталізаторі майже весь альдегід утворюється з н-бутану.

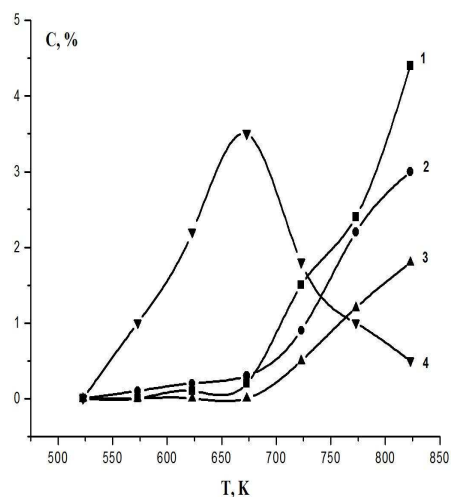


Рис. 4. Вплив температури на процес окиснення суміші пропану та н-бутану на фосфаті хрому: $\tau=0,9\text{c}$, 1 – CO_2 , 2 – CO , 3 – $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 4 – CH_3CHO .

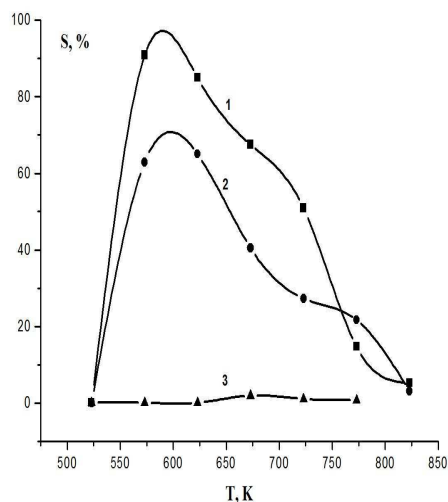


Рис. 5. Вплив температури на селективність перетворення вуглеводнів на фосфаті хрому: $\tau=0,9\text{c}$, 1 – CH_3CHO утворений з $\text{C}_3\text{-C}_4$ вуглеводнів, 2 – CH_3CHO утворений з н-бутану, 3 – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ утворений з пропану.

Як видно з даних рисунку 5, при температурі 573К селективність за оцтовим альдегідом при окисненні пропан-бутанової фракції складає майже 100% (рис. 5, крива 1), що робить даний каталізатор перспективним для добування оцтового альдегіду. Максимальна селективність за оцтовим альдегідом (65%), який можна одержати шляхом окислення н-бутану досягається при цій же температурі 573К (крива 2), а селективність утворення пропіонового альдегіду з пропану не перевищує 2%.

Висновки

Достатньо високі концентрації оцтового альдегіду (до 6 об.%), висока селективність процесу за даним продуктом (100%) роблять перспективним даний каталізатор для його використання в процесі окиснення досліджуваних вуглеводнів.

Однак, в цілому, активність даного каталізатору досить низька (максимальна конверсія вуглеводнів на ньому не перевищує 36%), що є його недоліком.

Список використаних джерел

1. Дзямко В.М., Гомонай В.І. Деякі особливості окиснення пропану на оксидних каталізаторах.

Стаття надійшла до редакції: 18.06.2014.

THE PARTIAL CATALYTICAL C₃-C₄ HYDROCARBONS OXIDATION ON THE CHROMIUM PHOSPHATE CATALYST

Dzyamko V.M., Gomonay V.I.

The chromium phosphate catalyst has been synthesized and its physical and chemical properties have been studied. The kinetic regularities of the C₃-C₄ hydrocarbons catalytic transformation into CrPO₄ have been investigated: the influence of the catalysis temperature, contact time of the reaction mixture and the outcome component concentration. The acetaldehyde maximum output conditions under a partial n-butane oxidation on the chromium phosphate catalyst have been selected.

Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. 1997, 2, 109-113.

2. Dzyamko V.M., Osiyskiy E.Y., Gomonay V.I. The Peculiarities of oxygenation of propane-butane mixture on aluminium phosphate. *The 2nd International Conference on Carpathian Euroregion Ecology. Miskolc-Lillafured, Hungary.* 1997, P. 77.

3. Dzyamko V. Regularities of Formaldehyde Derivation from propane and propylene on Iron Phosphate. *Transactions of the Universities of Kosice.* 2000, 4, 8-12.

4. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов: *Автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04, ИФХ АН УССР. Київ, 1990.*

5. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы.* 1980, 18, 66-75.

6. Osiyskiy E., Dzyamko V. The Peculiarities of n-Butane Oxidation on the Chromium Phosphate Catalyst. *Transactions of the Universities of Kosice.* 2002, 4, 46-51.

7. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 87.

8. Дзямко В.М. Особливості перетворення пропану на оксидних каталізаторах: *Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ, 1995.*

9. Гомонай В.І., Осійський Е.Й., Дзямко В.М., Голуб Н.П. Хроматографічний аналіз продуктів каталітичного перетворення C₁-C₄ вуглеводнів. *I Західноукраїнський симпозиум з адсорбції та хроматографії. Львів, Україна.* 1997, С. 71-74.