

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.; Козьма А.А., к.х.н., доц.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕТАНУ НА ДЕЯКИХ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ СИСТЕМАХ ІМПУЛЬСНИМ МЕТОДОМ

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

Перевагою складних каталізаторів є підвищена стійкість та покращені каталітичні властивості [1-3]. Для реакцій парціального окиснення вуглеводнів небажаною є наявність на поверхні слабозв'язаного кисню через неминучість доокиснення цільових продуктів м'якого окиснення.

Енергія зв'язку кисню на каталізаторах парціального окиснення повинна бути вищою 250 кДж/моль. Для взаємодії з таким міцнозв'язаним киснем речовині, що окиснюється, необхідна його активація в процесі взаємодії з каталізатором. Характер цієї взаємодії визначає як швидкість реакції, так і природу продуктів, що утворюються. Якщо в реакціях глибокого окиснення вуглеводню найбільш важливим фактором, що визначає активність каталізатора є енергія зв'язку каталізатора з киснем [4, 5], то в реакціях парціального окиснення вирішальне значення має характер взаємодії з каталізатором речовини, що окиснюється при обов'язковій відсутності на поверхні слабозв'язаного кисню [2, 3, 6, 7].

Наявність повних кінетичних моделей з врахуванням їх динамічних властивостей, тобто і нестационарних характеристик, дозволяє оцінити можливість виявлення важливих особливостей механізму процесу, які розкривають його внутрішні закономірності [8].

Тому метою даної роботи було синтезувати складні оксидні каталітичні системи на основі фосфатів кобальту та нікелю та дослідити механізм парціального окиснення етану в нестационарних умовах.

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, 9]. Після висушування і прожарювання при певній температурі проводили таблетування зразків. З метою вивчення стійкості та впливу процесу термообробки на процес формування структури твердих фаз при відповідних температурах (від 383 К до 1173 К) зразки піддавали хімічному та фізико-хімічному аналізу до і після їх термічної обробки.

Фізико-хімічні параметри каталізаторів вивчали за допомогою сучасних методів аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу. Водночас при відповідних температурах прожарювання вимірювали і величини питомої поверхні та кислотності зразків.

Для дослідження особливостей каталітичного акту та встановлення механізму перетворення етану на синтезованих складних кобальт-нікельфосфатних системах вивчали процес в нестационарному режимі за допомогою імпульсного мікрореактора миттєвого введення. Розмір зерен каталізаторів складав 0,5 мм. В залежності від того, на якій поверхні каталізатора проводились дослідження – відновленій чи окисненій, здійснювали попередню обробку каталізатора, завантаженого в реактор (масою 1,0 г).

Вихідну газову суміш та продукти реакції аналізували хроматографічним методом.

Одержані результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані свідчать, що синтезована серія складних фосфатних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Вміст фосфату нікелю в одержаних зразках варіюється в широких

межах ($0,5\% < y < 99,5\%$). Встановлено, що всі синтезовані каталізатори є твердими фазами, хімічно та термічно стійкі, володіють необхідними кислотними центрами поверхні. Тому можуть бути використані в якості ефективних каталізаторів парціального окиснення вуглеводнів.

Склад та позначення одержаних складних фосфатних систем приведені в табл. 1.

Таблиця 1. Склад та позначення одержаних складних кобальт-нікельфосфатних каталітичних систем

Система	Позначення зразка	Склад, мас. %
$x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	К-1	99,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-2	99,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-3	75,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 25,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-4	50,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-5	25,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 75,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-6	1,0% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	К-7	0,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Відновлення і реокиснення поверхні каталізаторів проводили в імпульсній мікрокаталітичній установці. При цьому глибину відновлення контактів (X_{H_2}) оцінювали по кількості кисню, міцно хемосорбованого на відновленій поверхні контактів.

Для проведення дослідів на окисненій поверхні каталізатора через реактор, нагрітий до оптимальної температури, з балону подавали кисень для досягнення максимального насичення поверхні каталізатору. Після цього потік кисню перекривали і через реактор на хроматографічну систему аналізу подавали гелій ($\sim 30 \text{ см}^3/\text{хв}$). Після повного вимивання залишків кисню з системи імпульсами подавали дозовані кількості вуглеводню. Оскільки насичення поверхні киснем може бути досягнуте для кожного каталізатора протягом певного проміжку часу, який перш за все визначається температурою, тому попередньо було проведено серію дослідів для встановлення оптимального часу насичення. Процес насичення поверхні зразків киснем здійснювали протягом відповідного інтервалу часу (від 10 хв до 300 хв). Після

припинення подачі кисню його надлишок в об'ємі реактора знімали потоком гелію.

Одержані результати підтверджують, що тільки при часі активації киснем від 180 хв і більше досягається повне насичення поверхні каталізатора. Наступне збільшення часу обробки зразка киснем вже не впливає на хід кривих утворення продуктів. Тому для подальших досліджень використовували оптимальний час активації $t=180 \text{ хв}$, що забезпечувало належне повне насичення киснем поверхні.

Водночас досліджений і вплив температури на процес відновлення окисненої поверхні зразків етаном. При цьому імпульси етану об'ємом 1 см^3 подавали на попередньо насичену киснем поверхню каталізаторів при сталому часі контактування та при часі активації поверхні каталізатора киснем 180 хв. Температуру змінювали в інтервалі 623-823 К.

В результаті встановлено, що при температурі 673 К реакція відбувається досить повільно, при цьому концентрація C_2H_4 в імпульсах дуже мала, як і CO та CO_2 . По мірі підвищення температури глибина відновлення окисненої поверхні (К-1 – К-7)

етаном зростає. Водночас експериментальні дані свідчать, що зростання температури призводить до скорочення числа імпульсів, в ході яких етаном знімається кисень у вигляді C_2H_4 , CO та CO_2 . При $T=773\text{ K}$ практично весь кисень сприяє перетворенню етану в C_2H_4 . При цьому концентрація CO_2 в імпульсах різко зростає, а концентрація монооксиду карбону CO суттєво зменшується.

Важливу інформацію для встановлення механізму процесу дає і послідовність утворення продуктів при подачі імпульсів. Так на одержаних складних каталізаторах в першому імпульсі утворюється CO_2 і CO і в малій кількості етилен. Це обумовлено тим, що на окисненій поверхні синтезованих зразків хемосорбований кисень енергетично неоднорідний. Зокрема, є більш активна форма, ймовірно, у вигляді O_2^- -форми [10, 11], яка реагує в першу чергу при подачі першого ж імпульсу етану. Цей кисень окиснює етан практично тільки в оксиди карбону: CO_2 і CO , а продукт більш м'якого окиснення – етилен утворюється в відносно невеликій кількості. У другому імпульсі концентрація CO_2 і CO дещо знижується, а C_2H_4 – поступово зростає (практично вдвічі, порівняно з першим імпульсом), оскільки найбільш активний кисень прореагував з етаном, поданим у 1-му імпульсі.

У третьому імпульсі практично весь етан перетворюється в продукт м'якого окиснення – C_2H_4 , внаслідок присутності на поверхні менш активного кисню (міцніше зв'язаного з поверхнею фосфату) і який практично весь був знятий етаном. При подачі в наступних імпульсах етан вже слабо перетворюється в кінцеві продукти, а концентрація продуктів реакції: C_2H_4 , CO та CO_2 зменшується. Це обумовлено тим, що кількість кисню, який залишився на поверхні, є незначною. Проте після подачі 15-го імпульсу етану, він вже практично не окислюється, оскільки весь кисень, який був попередньо хемосорбований на поверхні каталізатора, перетворився в кінцеві продукти реакції. Тому поверхня каталізатора стає повністю відновленою (Z-центри) і практично не містить ZO-центрів. Площа поверхні під кривими утворення CO_2 , CO і C_2H_4 відповідає загальній кількості кисню, що був знятий з поверхні.

Важливу інформацію дає і процес приборки каталізаторів реакційною сумішшю, оскільки, перш ніж розпочинається каталітичний процес на поверхні контакту в стаціонарних умовах реакції, на ній формуються відповідні поверхневі комплекси, тобто каталізатор приборяється реакційною сумішшю. Це можна простежити на попередньо відновленій поверхні. Формування активних каталітичних центрів на поверхні каталізатора відбувається за участю кисню, оскільки під час попередньої обробки воднем весь активний кисень знімається.

Тому для дослідження процесу приборки каталізатора реакційною сумішшю, каталізатор спочатку відновлювали в потоці водню при відносно високих температурах (773 K) протягом декількох годин (5 год) до повного зняття адсорбованого кисню з поверхні каталізатора. Потім за допомогою дозатора на поверхню каталізатора подавали порції реакційної суміші газу (етан – кисень) відповідного складу.

Одержані результати підтверджують, що при подачі першого імпульсу реакційної суміші на поверхню відновленого каталізатора не відбувається каталітичного процесу з утворенням продукту реакції. Це свідчить про те, що гомогенно поза поверхнею каталізатора при даних умовах реакція між C_2H_6 та киснем не відбувається. Очевидно, що спочатку відбувається адсорбція O_2 та C_2H_6 на поверхні каталізатора.

Також слід зазначити, що на всіх синтезованих кобальт-нікельфосфатних каталітичних системах спостерігається зростання активності по утворенню всіх продуктів в 2-4-му імпульсах до максимуму, а після подачі наступних імпульсів активність дещо знижується. Після цього вона досягає стабільного значення, яке не змінюється впродовж тривалого часу, тобто встановлюється стаціонарний режим реакції.

Таким чином аналіз одержаних експериментальних даних свідчить, що на поверхні досліджених кобальт-нікельфосфатних каталізаторів кисень хемосорбується у різних формах, які призводять до утворення продуктів окиснення різної природи: на активних формах етан окиснюється до CO і CO_2 , тоді як менш активний сприяє селективному окисненню

етану в етилен. Це повністю узгоджується і з теорією Хабера, згідно якої хемосорбований на поверхні кисень переважно призводить до глибокого окиснення, тоді як під дією кисню гратки відбувається м'яке окиснення. Так як одержані складні фосфатні катализатори характеризуються присутністю міцно зв'язаного кисню гратки, тому вони містять саме слабкі активні центри та середньої сили, що і підтверджують одержані дані.

В процесі ж обробки відновленої поверхні синтезованих катализаторів реакційною сумішшю (етан-кисень) утворюються активні каталітичні центри, що відповідають за селективне окиснення вуглеводню. Склад реакційної суміші відіграє певну роль в утворенні активних центрів поверхні, що катализують процес.

Тому для дослідження процесу приробки катализатора реакційною сумішшю, катализатор спочатку відновлювали в потоці водню при відносно високих температурах (773 К) протягом декількох годин до повного зняття адсорбованого кисню з поверхні катализатора. Потім на поверхню катализатора подавали порції реакційної суміші газу (етан-кисень) відповідного складу. При цьому склад суміші в імпульсі змінювали в широкому інтервалі: від 2 до 50% кисню та навпаки, від 2 до 98% вуглеводню з метою вивчення впливу складу реакційної суміші на механізм процесу.

В результаті встановлено, що селективне окиснення етану в кінцеві продукти потребує наявності на поверхні катализатора активних центрів певної сили. Так існування на поверхні сильних кислотних активних центрів сприяє утворенню продуктів глибокого окиснення (CO , CO_2) та кислот і зростанню їх селективності. При наявності ж активних центрів середньої сили досягається максимальна селективність по цільовому продукту парціального перетворення етану – етилену, що повністю узгоджується з даними [2, 3, 6, 7, 12-14].

Таким чином аналіз одержаних даних в нестаціонарних умовах дає важливу інформацію про відповідні стадії і механізм каталітичного процесу окиснення етану на синтезованих складних кислотних оксидних каталітичних системах. Одержані результати мають важливе значення і для ефективної

розробки теорії прогнозованого підбору катализаторів окиснення вуглеводнів.

Висновки

Одержані експериментальні дані свідчать, що:

1. Синтезовані та досліджені ефективні складні каталітичні системи типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, які володіють кислотними властивостями поверхні.

2. Вивчення особливостей каталітичного акту та встановлення механізму процесу перетворення етану на синтезованих складних кобальт-нікельфосфатних системах в нестаціонарному режимі імпульсним методом дало змогу дослідити:

- *по-перше*, приробку катализатора реакційною сумішшю, прослідкувавши продукти первинного перетворення на неприробленій поверхні, а також на поверхні, близькій до стаціонарних умов каталізу (прироблена поверхня);

- *по-друге*, прослідкувати склад продуктів каталітичного перетворення по мірі зняття найбільш активного кисню з поверхні, а також участь менш активних форм кисню.

3. Встановлено, що активність твердих кислотних катализаторів окиснення етану визначається міцністю зв'язку кисню з поверхнею.

4. Встановлено, що селективне окиснення етану в кінцеві продукти потребує наявності на поверхні катализатора активних центрів певної сили. Зокрема, існування на поверхні сильних кислотних активних центрів сприяє утворенню продуктів глибокого окиснення (CO , CO_2) і карбонових кислот та зростанню їх селективності. При наявності ж активних центрів середньої сили досягається максимальна селективність по цільовому продукту окиснення етану – C_2H_4 .

Список використаних джерел

1. 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.
2. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов: Автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.04, ИФХАН УССР. Київ, 1990.

3. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ, 1996.
4. Jang Bong Jen, John H. Zunsford Jen. The role of O²⁻ ions in the oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum oxide supported on silicagel. *J. Catal.* 1980, 2, 505–509.
5. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Кисельов О.В. Осуществление гетерогенного каталитического процесса в нестационарном режиме. *Докл. АН СССР.* 1977, 237(1), 160–163.
6. Голодец Г.И. О принципах подбора катализаторов для некоторых процессов неполного окисления органических веществ. *Докл. АН СССР.* 1969, 184(8), 1334–1337.
7. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы.* 1980, 18, 66–75.
8. Импульсный метод испытания катализаторов окисления предельных углеводородов: Сб. матер. Вопросы кинетики и катализа. Вып. 3. *Иваново,* 1976. С. 61–67.
9. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних катализаторів в реакції окиснення метану: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, ІФХ АН УРСР. Київ, 1978.
10. Танака Масаити. Реакционная способность различных форм кислорода. *J. Catal.* 1975, 17(5), 155–158.
11. Keijiro Otsuka, S.A.-A. Anorg Ahmed. Role of oxygen atoms in partial oxidations of methane, ethane and ethylene over samarium oxigens. *Chim. asta.* 1987, 1, 123–128.
12. 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.
13. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Борко В.О., Баренблат І.О. Вплив відновлення поверхні каталізаторів на їх каталітичні властивості в реакції парціального окиснення n-алканів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія,* 2015, 33, 58–62.
14. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: *Наукова думка,* 1977. С. 173.

Стаття надійшла до редакції: 25.11.2016.

STUDY MECHANISM FOR ETHANE CONVERSION OF SOME OXIDE COMPLEX SYSTEMS PULSE METHOD

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

Synthesized and studied effective oxide simple and complex type $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 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. Found on the surface of catalysts oxygen hemisorbution studied in different ways, leading to the formation of oxidation products of different nature: the active forms ethane is oxidised to CO and CO₂, while the less active promotes the selective oxidation of ethane to ethylene.