

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Є.О., викл.; **Голуб Н.П.**, к.х.н., доц.; **Гомонай В.І.**, д.х.н., проф.;
Козьма А.А., к.х.н., доц.; **Галушкay Й.В.**, студ.; **Пальок В.В.**, студ.;
Форос Н.М., студ.; **Глебена Г.Ф.**, студ.; **Кіш Ю.Ю.**, студ.

ГЕТЕРОГЕННЕ ОКИСНЕННЯ ЛЕГКИХ ВУГЛЕВОДНІВ НА ЦЕОЛІТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46, e-mail: golub.nel@ukr.net*

На сьогодні інтенсивного розвитку набуває сучасний напрямок каталізу - «зелена хімія». Він спрямований на розробку ефективних каталізаторів для різних процесів для захисту об'єктів навколишнього середовища від небезпечних забрудників.

Однією з найактуальніших проблем різних галузей промисловості в останні десятиліття став пошук нових альтернативних видів енергоресурсів. Це обумовлено як різким зменшенням світових запасів нафти при сучасних темпах споживання, так і екологічною безпекою в світі щодо зменшення шкідливих викидів та, як наслідок, постійним зростанням вимог до екологічних характеристик моторних масел, одержаних з нафтопродуктів. Тому більш оптимальним джерелом стає природний газ, який успішно перетворюється з альтернативної на основну вуглеводневу сировину в різних галузях промисловості.

Зараз природний газ в Україні розглядається як найбільш перспективне екологічне паливо для автотранспорту, а заміна рідких моторних палив на природний газ пропонується як один з ефективних засобів захисту довкілля [1]. Проте автомобілі, які не містять каталізатори знешкодження отруйних речовин та в яких порушена система подачі суміші стали джерелом викидів шкідливих забруднювачів атмосферного повітря, зокрема, формальдегіду та СО. Тому проблема пошуку нових ефективних і дешевих каталізаторів для двигунів внутрішнього згорання при використанні газоподібного палива для повного доокиснення компонентів природного газу до вуглекислого газу та

води, а також захисту навколишнього середовища є особливо важливою.

Водночас ефективним засобом вирішення важливих екологічних проблем та захисту довкілля в регіонах видобутку природного газу та нафти внаслідок спалювання супутніх газів у факелах є їх каталітичне перетворення в цінні продукти органічного синтезу: олефіни, спирти, альдегіди, карбонові кислоти, полімери, синтетичний бензин тощо [2]. Тому забруднюючі довкілля речовини, будучи основними компонентами природного газу, супутніх газів та газів нафтопереробки, стають важливим джерелом вуглеводневої сировини для хімічної промисловості. Загалом це сприятиме й ефективному зростанню економічного потенціалу держави.

Таким чином проблеми пошуку нових активних і дешевих каталізаторів для вирішення проблем газо- й нафтопереробки, а також захисту навколишнього середовища є особливо актуальними на сьогодні, потребуючи свого ефективного вирішення.

Тому метою даної роботи було дослідити природний цеоліт та його модифіковані форми в якості каталізаторів в різних процесах гетерогенного окиснення легких вуглеводнів як компонентів природного газу.

Методика експерименту

В якості активних і високоселективних каталізаторів у процесах окиснення n-алканів зарекомендували себе складні оксиди [3]. До них належать і алюмосилікати, окремим видом яких є цеолітні каталізатори.

Цеоліти характеризуються великою хімічною та термічною стійкістю. Висока каталітична активність, регулярна структура і здатність до іонного обміну дають змогу успішно використовувати їх в гетерогенному каталізі. Також їх промотовані форми ефективні в каталітичних процесах ізомеризації та крекінгу вищих вуглеводнів.

Тому для дослідження в якості цеолітного каталізатора використовували природний клиноптилоліт Сокирницького родовища (Закарпаття), який володіє унікальними адсорбційними, іонообмінними та фізико-хімічними властивостями.

Будучи хорошим катіонообмінником, сокирницький клиноптилоліт дає змогу ефективно здійснювати його модифікацію катіонами різних металів, покращуючи при цьому його фізико-хімічні параметри та каталітичні властивості.

На відміну від багатьох іонообмінників, природні цеоліти є кристалічними алюмосилкатами, які мають регулярну структуру кремнеалюмокисневого каркасу з наявними в різних позиціях обмінними катіонами [4, 5]. Атоми Al та Si знаходяться в тетраедричній координації щодо Оксигену та можуть ізоморфно замішувати атоми Si в загальному кремнеалюмокисневому каркасі. Тому для підвищення активності та термічної стійкості контактів для модифікування природного клиноптилоліту Сокирницького родовища багатозарядними катіонами металів нами були вибрані іони Феруму (III) Fe^{3+} та Кобальту Co^{2+} .

Синтез модифікованих форм сокирницького клиноптилоліту здійснювали згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [6]. Ферум- та кобальтвміщуючі каталізатори з нанесеними іонами Fe^{3+} і Co^{2+} (5 мас. %) готували шляхом обробки природного клиноптилоліту відповідними розчинами нітратних солей з подальшим відмиванням зразків від надлишкових іонів та NO_3^- .

З метою дослідження їх стійкості та впливу процесу термообробки на процес формування структури твердих фаз, відмиті й висушені при кімнатній температурі зразки піддавали додатковій термообробці при різних температурах (від 373 К до 873 К).

Властивості одержаних зразків клиноптилоліту: природного (Z-0), модифіко-

ваного іонами Феруму (III) ($Z-Fe^{3+}$) та іонами Кобальту ($Z-Co^{2+}$) вивчали за допомогою сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу [7-16]. Водночас вимірювання величини питомої поверхні та поверхневої кислотності зразків здійснювали при відповідних температурах прожарювання (через кожні 100 К).

Каталітичні властивості природного і модифікованих форм клиноптилоліту вивчали в реакціях глибокого та парціального окиснення легких вуглеводнів, зокрема, метану й етану на проточній установці у кварцевому реакторі, доповненому гартуючим пристроєм в стаціонарних умовах каталізу [17]. Розмір зерен каталізатора становив 1-3 мм. Аналіз вихідних газових сумішей та продуктів реакції здійснювали хроматографічним і хімічними методами.

Вплив температури на кінетику перетворення вуглеводнів досліджували в інтервалі $T=393-973$ К. Час контактування змінювали в межах 0,3-31,1 с. Склад вихідних газових сумішей при цьому становив: $[CH_4] : [O_2] = 2:1$ та $[C_2H_6] : [O_2] = 1:1$.

Одержані результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані підтверджують, що природний сокирницький клиноптилоліт та його синтезовані модифіковані форми є кристалічними алюмосилкатами, які мають регулярну структуру кремнеалюмокисневого каркасу з наявними в різних позиціях обмінними катіонами. Зокрема, хімічний склад досліджуваного природного сокирницького клиноптилоліту становить (мас. %): $Na_2O - 0,4$; $CaO - 2,6$; $MgO - 1,2$; $Fe_2O_3 - 1,3$; $Al_2O_3 - 12,6$; $SiO_2 - 70$.

Результати РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопічного аналізів зазначеного природного мінералу та одержаних на його основі модифікованих форм підтверджують сталість їх хімічного складу, високу термічну стійкість, наявність активних центрів різної природи та сили, широкий спектр зміни кислотних властивостей поверхні. Це дає змогу використовувати природний та модифіковані форми сокирницького клиноптилоліту в якості ефективних склад-

них оксидних гетерогенних каталізаторів парціального окиснення н-алканів.

Дослідження каталітичних властивостей одержаних цеолітів в реакціях глибокого та м'якого перетворення C₁-C₂-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 гомогенна складова не ускладнює даний процес до 823 К. Зокрема, для етану дослідження впливу температурного фактору на кінетику окиснення здійснювали в інтервалі температур 473-973 К при часі контактування 2,25 с, склад вихідної газової суміші [C₂H₆]:[O₂]=1:1. Встановлено, що інтенсивний розвиток процес окиснення етану на природному сокирницькому клиноптилоліті (Z-0) набуває вже при 623 К. При цьому він спрямовує процес перетворення етану, як і метану, в напрямку їх глибокого перетворення до CO₂. Дослідження впливу часу контактування в інтервалі 0,3-2,25 с на процес окиснення етану при оптимальній температурі 773 К свідчить, що максимальна концентрація диоксиду карбону досягається при часі контактування 1,5 с і температурі 773 К. При цьому селективність по CO₂ на даному каталізаторі становить 89%, а конверсія етану досягає 99%.

Таким чином природний сокирницький клиноптилоліт, як і прогнозувалось, спрямовує процес перетворення метану та етану в напрямку глибокого окиснення до вуглекислого газу та води. Це обумовлено наявністю сильних кислотних активних центрів на поверхні природного сокирницького клиноптилоліту, які й сприяють глибокому перетворенню легких вуглеводнів.

Отже, закарпатський природний клиноптилоліт Сокирницького родовища може бути використаний в екологічному каталізі як ефективний і дешевий каталізатор повного доокиснення відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння, які працюють, в якості пального, на природному газі.

Вивчення особливостей кінетики перетворення C₁-C₂-вуглеводнів на сокирницькому клиноптилоліті, збагаченому іонами

Феруму (III) (Z-Fe³⁺) дало змогу виявити певну специфіку процесу. Результати свідчать, що іони Fe³⁺ виявляють роль інгібітора процесів глибокого окиснення легких вуглеводнів, сприяючи їх парціальному перетворенню. Ймовірно, це обумовлено тим, що утворення на поверхні модифікованого цеоліту Z-Fe³⁺ невеликої кількості середніх кислотних активних центрів змінює напрямок процесу, сприяючи утворенню продуктів м'якого перетворення вуглеводнів. Так при перетворенні метану на даному каталізаторі утворюються продукти м'якого окиснення: монооксиду карбону та формальдегід, при окисненні етану – монооксид карбону та етилен. При цьому вихід CO перевищує концентрацію інших продуктів (формальдегіду або C₂H₄). Зокрема, для етану максимальний вихід CO спостерігається при T=773 К і часі контактування 2,25 с.

Модифікування природної форми сокирницького клиноптилоліту іонами Кобальту (Z-Co²⁺) зумовило різке покращення його каталітичних властивостей щодо процесів парціального окиснення алканів в напрямку утворення зазначених цінних продуктів. Експериментальні дані свідчать, що введення в структуру цеоліту іонів Кобальту сприяло суттєвому підвищенню концентрації активних кислотних центрів середньої сили, які відповідають за парціальне окиснення вуглеводнів [3, 6, 17]. Зокрема, при окисненні етану спостерігається зміна кінетики процесу практично в бік парціального його перетворення до C₂H₄, що супроводжується різким зростанням виходу цінного продукту. При цьому утворюються невеликі кількості CO. Максимальна величина селективності по етилену у дослідженій серії цеолітних каталізаторів при перетворенні етану спостерігається саме на зразку Z-Co²⁺ і становить 87%. Водночас інтенсивно гальмуються процеси глибокого перетворення C₁-C₂-вуглеводнів до вуглекислого газу.

Аналіз одержаних даних свідчить, що модифікування природного цеоліту іонами Кобальту Co²⁺ дозволило повністю змінити характер і механізм протікання процесу окиснення легких вуглеводнів у напрямку їх парціального перетворення в цінні продукти органічного синтезу.

Всі зазначені особливості процесів гетерогенного окиснення легких вуглеводнів як компонентів природного газу на досліджених цеолітних каталізаторах, як і на фосфатах [3, 17, 19-22], обумовлені впливом енергії зв'язку поверхневого кисню та характеру взаємодії речовини з поверхнею каталізатора, які визначають активність каталізатора. При цьому для реакцій глибокого доокиснення вуглеводнів необхідною є наявність на поверхні каталізатора саме слабозв'язаного кисню, який ініціює швидке утворення та десорбцію CO_2 .

Водночас на каталізаторах парціального окиснення енергія зв'язку поверхневого кисню повинна бути вищою 250 кДж/моль. Тому для взаємодії з міцнозв'язаним киснем для окиснення алкану необхідна його попередня активація в процесі взаємодії з каталізатором. Характер цієї взаємодії визначає як величину швидкості процесу, так і природу кінцевих продуктів перетворення.

Водночас в реакціях глибокого окиснення вуглеводню найбільш важливим фактором, що визначає активність каталізатора є енергія зв'язку каталізатора з киснем [2, 3, 21], а в реакціях парціального окиснення вирішальну роль відіграє характер взаємодії вуглеводню з каталізатором при обов'язковій відсутності на поверхні слабозв'язаного кисню [2, 3, 6, 17, 19-22].

Одержані результати перетворення нижчих вуглеводнів на цеолітних каталізаторах алюмосилікатної структури ще раз підтвердили також і важливу роль активних центрів поверхні. Зокрема, селективне окиснення н-алкану в кінцеві продукти потребує наявності на поверхні каталізатора активних центрів певної природи та сили. Існування на поверхні сильних кислотних активних центрів сприяє утворенню продуктів глибокого окиснення та зростанню селективності по CO_2 . При наявності ж активних центрів середньої сили досягається максимальна селективність по цінних продуктах парціального перетворення C_2 - C_2 -вуглеводнів: формальдегіду з метану та етилену з етану, що повністю узгоджується з даними [3, 6, 17, 18, 23]. Тому одержані результати мають і важливе теоретичне значення для ефективної розробки теорії

прогнозованого підбору каталізаторів окиснення вуглеводнів [3,18].

Таким чином внаслідок правильно підбраного раціонального способу модифікування природного клиноптилоліту Сокирницького родовища можна спрямувати процес окиснення н-алканів у напрямку одержання необхідних кінцевих продуктів. Як і прогнозувалось, введення в алюмосилікатний каркас закарпатського клиноптилоліту каталітично активних металів сприяло підвищенню його активності та селективності, порівняно з вихідним природним зразком.

Враховуючи доступність добування внаслідок поверхневого залягання, невисоку вартість сокирницького природного клиноптилоліту та одержаних на його основі синтетично модифікованих форм, застосування на практиці зазначених каталізаторів є економічно вигідним і доцільним.

Отже, природний закарпатський клиноптилоліт та його модифіковані форми, можуть бути використані як в якості ефективних дешевих каталізаторів доокиснення відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання для захисту навколишнього середовища, так і в різних галузях промисловості: газо- та нафтопереробній, хімічній для процесів крекінгу й конверсії вуглеводнів, а також селективного парціального перетворення н-алканів для одержання цінних продуктів та синтетичного палива.

Список використаних джерел

1. Ковтун Г.О. Альтернативні моторні палива. *Вісн. НАН України*. 2005, 2, 19–26.
2. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: *Наукова думка*, 1977. С. 173.
3. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления н-алканов: *Автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.04, ИФХ АН УССР, Київ*, 1990.
4. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Беренштейн Б.Г. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: *Недра*, 1998. С. 176.
5. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М.: *Мир*, 1976. С. 781.
6. 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.

7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Уманского Я. М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы. 1961, С. 860.

8. Диллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.2. М.: Недра, 1966. С. 362.

9. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975. С. 247.

10. 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.

11. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.

12. 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.

13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1982. С. 160.

14. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. С. 247.

15. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. К.: Техника, 1964. С. 35.

16. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 125.

17. Голуб Н.П. Закономерности каталитического окисления этану на кислотных катализаторах:

Автореф. дис...канд.хим.наук: 02.00.04, КНУ ім.Тараса Шевченко. Київ, 1996.

18. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81–86.

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, Ukraina. 2001, P. 73–75.

20. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Борко В.О., Баренблат І.О. Кінетичні закономірності парціального окиснення нижчих вуглеводнів на фосфатних катализаторах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 34, 75–79.

21. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Борко В.О., Баренблат І.О. Вплив відновлення поверхні катализаторів на їх каталітичні властивості в реакції парціального окиснення n-алканів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 33, 58–62.

22. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О., Козьма А.А. Дослідження механізму перетворення етану на деяких складних системах імпульсним методом. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2016, 36, 60–64.

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

Стаття надійшла до редакції: 22.05.2017.

HETEROGENEOUS OXIDATION OF LIGHT HYDROCARBONS ON ZEOLITE CATALYSTS

Golub E.O., Golub N.P., Gomonay V.I., Szekeresh K. Yu., Kozma A.A., Halushkay J.V., Palok V.V., Foros N.M., Hlebena H.F., Kish Yu.Yu.

In reactions deep and partial oxidation C₁-C₂-hydrocarbons studied natural zeolite and modified ions of iron (III) and cobalt forms based on it. Modern research methods of physical and chemical properties. Studied the catalytic properties of the samples. The introduction in the framework clinoptilolite catalytically active metals helped to increase its activity and selectivity to CH₂O and C₂H₄. Natural clinoptilolite and its modified forms can be used as effective catalysts cheap oxidation exhaust gases of internal combustion engines to protect the environment and in various industries to produce valuable products.