

УДК 541. 128. 13:541. 124.

ВПЛИВ ЧАСУ КОНТАКТУВАННЯ РЕАКЦІЙНОЇ СУМІШІ НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ Н-БУТАНУ

Гомонай В.І., Осійський Е.Й.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна 46

Характер взаємодії реагентів з каталізатором залежить від різних факторів, серед яких одним з найбільш суттєвих є час контактування реакційної суміші. Вплив часу контактування реакційної суміші на процес перетворення н-бутану розглянемо на прикладі металофосфатних каталізаторів, які є найбільш-ефективними каталізаторами парціального окиснення вуглеводню [1,2].

Експериментальна частина

Дослідження залежності процесу окиснення н-бутану від часу контактування реакційної суміші проводили на складних оксидних каталізаторах $m\text{Me}_x\text{O}_y \times n\text{P}_2\text{O}_5$ в інтервалі $0,08 < \tau < 1,8$ с., при сталій температурі каталізу ($T=673$ К) та співвідношенні реагуючих компонентів: повітря/бутан = 4. Каталітичне окиснення н-бутану здійснювали на лабораторній установці проточного типу з використанням кварцового реактору з гартуючим пристроєм та хроматографічним аналізом продуктів каталізу [3].

Результати та їх обговорення.

В результаті проведених досліджень встановлено, що каталітичне окиснення н-бутану на каталізаторах $m\text{Me}_x\text{O}_y \times n\text{P}_2\text{O}_5$ починається вже при часі контактування 0,03 с. (рис. 1-3.). Окиснення вуглеводню на даних оксидних контактах проходить по-різному.

На GeP_2O_7 та SnP_2O_7 окиснення бутану проходить з утворенням тільки формальдегіду, продуктів глибокого окиснення CO , CO_2 та етилену (рис.1, а, б). При малих часах контактування ($\tau < 0,17$ с.) в обох випадках єдиними продуктами окиснення є формальдегід і вуглекислий газ, причому переважає концентрація останнього. З ростом часу контактування реагуючих компонентів вихід всіх продуктів пере-

творення зростає, особливо різкий зріст характерний при $\tau \geq 1$ с. Тільки при відносно великому часі контактування реакційної суміші на GeP_2O_7 з'являється монооксид карбону (рис. 1, а). Тобто даний контакт сприяє повному доокисненню вуглеводню до вуглекислого газу при часі контактування менше 1 с.

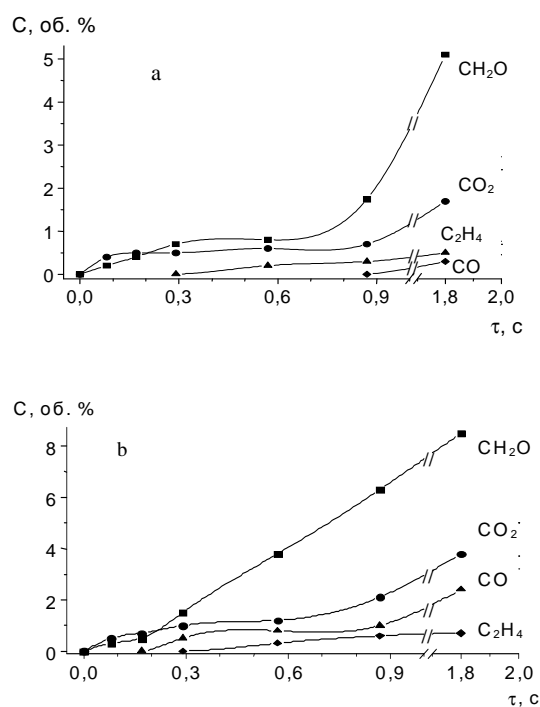
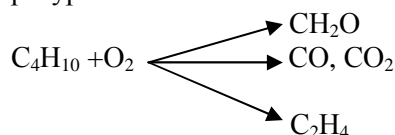


Рис.1 Вплив часу контактування на концентрацію продуктів окиснення C_4H_{10} на: а – германійфосфатному; б – станумфосфатному контактах (пов./бут.=4, $T=673\text{K}$).

Якщо ж для кривої утворення формальдегіду на пірофосфаті германію в інтервалі середніх значень: $0,3 < \tau < 0,9$ с. характерне незначне зростання, то крива утворення CH_2O на SnP_2O_7 має різкий прямолінійний зріст. Симпатний та всезростаючий хід кривих утворення продуктів окиснення C_4H_{10} свідчить про пара-

лельний механізм їх утворення в низькотемпературній області за гіпотетичною схемою:



Окиснення бутану на $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ проходить з утворенням як формальдегіду, так і ацетальдегіду, причому концентрація ацетальдегіду значно перевищує вихід CH_2O (рис. 2, а). При малих часах контактування реакційної суміші утворюються тільки CH_3CHO та CO_2 , а формальдегід з'являється лише вище $\tau > 0,2\text{c}$.

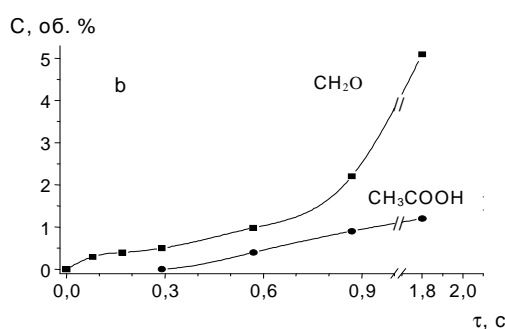
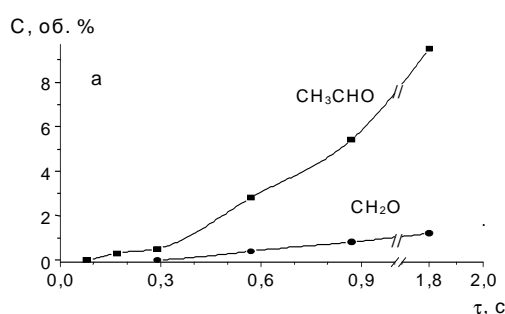


Рис. 2 Вплив часу контактування на концентрацію продуктів окиснення C_4H_{10} на: а - ніколфосфатному, б - титанфосфатному контактах (пов./бут.=4, $T=673\text{ K}$).

Потрібно зазначити, що при відносно помірному часі контактування реагуючих компонентів $0,3 < \tau < 0,9$ концентрація оксидів карбону практично не змінюється, тобто переважає процес м'якого окиснення з утворенням альдегідів. При $\tau > 1\text{c}$ спостерігається симбатний зріст всіх кривих утворення, що, насамперед, є результатом паралельного механізму їх утворення. Даний механізм перетворення характерний також для фосфатів

мангану, феруму та алюмінію.

Оцтова кислота та формальдегід утворюються при окисненні н-бутану на TiP_2O_7 , (рис. 2, б). Оцтова кислота з'являється у конденсаті тільки при $\tau \geq 0,3\text{ c}$. Як і в попередніх випадках, зі збільшенням часу контактування реакційної суміші концентрація продуктів перетворення н- C_4H_{10} зростає та спостерігається паралельний механізм їх утворення. Аналогічно проходить процес окиснення н-бутану на SiP_2O_7 .

Своєрідним є хід окиснення бутану на CrPO_4 (рис. 3). При малих τ спостерігається паралельне накопичення ацетальдегіду, моно- та діоксиду карбону, а потім, із збільшенням часу контактування, на кривій CH_3CHO з'являється максимум після якого концентрація CO і CO_2 продовжує збільшуватись, очевидно, за рахунок доокиснення оцтового альдегіду. Це свідчить про те, що в загальному випадку окиснення бутану на CrPO_4 перебігає за паралельно-послідовною схемою:

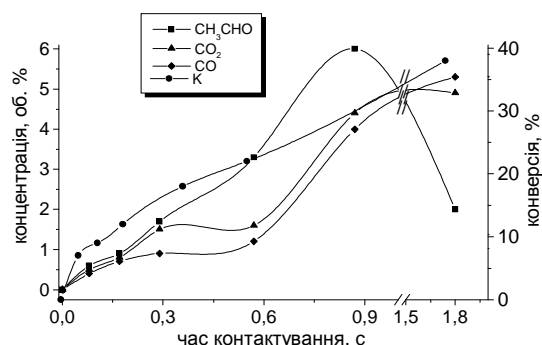
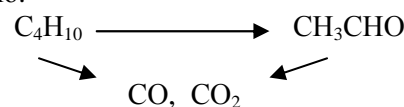


Рис. 3 Вплив часу контактування на концентрацію продуктів окиснення та ступінь перетворення н-бутану на хромфосфатному контакті (пов./бут.=4, $T=673\text{ K}$).

Лінійна залежність концентрації продуктів окиснення від часу контактування на початкових ділянках кривих дозволяє припустити, що при низькій конверсії вуглеводню та малих часах контактування реакційної суміші, реакція проходить за чисто паралельною схемою. Такий факт зміни схеми процесу в залежності від часу контактування характерний для окиснення алканів [4].

Утворення CH_3CHO , можливо обумовлено будовою молекули н-бутану і структурою кристалічної ґратки CrPO_4 (геометричним фактором). В процесах селективного окиснення виникає необхідність вибіркової активації лише певних зв'язків або ж функціональних груп в молекулі н-бутану. Очевидно, що така вибіркова активація вимагає специфічної орієнтації адсорбованої молекули на поверхні каталізатору і відповідної відстані між активними центрами контакту і активованими фрагментами (або зв'язками) в молекулі вуглеводню. Так, за даними [5] рівноважна віддаль між Cr-O для CrPO_4 складає близько 0,22 нм, що наближається саме до відстані між $\text{C}_1\text{-C}_3$ в молекулі н-бутану (0,25 нм) [1]. Тому розрив вуглецевого ланцюга проходить саме посередині (активація за метиленовими групами) з наступним окисненням в CH_3CHO .

Підвищення температури каталізу та часу контактування реагентів зміщує криві швидкостей окиснення вуглеводню, як це показано на (рис. 4).

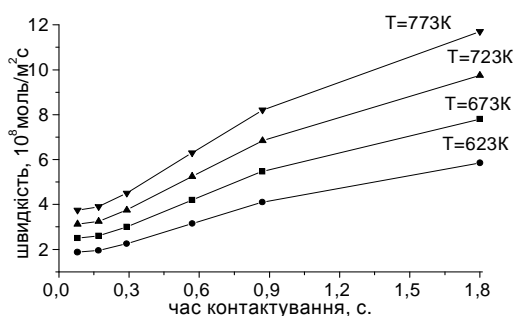


Рис.4 Залежність швидкості реакції окиснення C_4H_{10} від часу контактування реакційної суміші на алюмофосфатному каталізаторі (пов./бут.=4).

Подібна закономірність характерна для всіх металофосфатних каталізаторів, хоча природа продуктів м'якого окиснення та їх кількісний склад різний.

Висновки.

При окисненні н-бутану в залежності від часу контактування реакційної суміші та складу контакту $m \text{Me}_x\text{O}_y \times n \text{P}_2\text{O}_5$ утворюються різні за природою продукти перетворення. Характерною особливістю процесу є паралельне утворення продуктів каталітичного перетворення при поступовому підвищенні часу контактування.

Література

1. Зажигалов В.А. Кинетика и механизм парциального окисления н-бутана // Катализ и катализаторы. - 1990. - Вып. 27. - С. 1 – 19
2. Oxidative dehydrogenation of n-butane over metal phosphates based catalysts. Marcu, Ioan-Cezar, Millet, Jean-Marc M. Sandulescu, Ioan. Revue Roumaine de Chimie, 2002, 47(7), 647-655.
3. Хроматографічний аналіз продуктів каталітичного перетворення $\text{C}_1\text{-C}_4$ вуглеводнів. / Гомонай В.І., Осійський Е.Й., Дзямко В.М., Голуб Н.П. // Праці I Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії. - Львів, 1997. - С. 71-74
4. Гомонай В.И. Закономерности подбора катализаторов селективного окисления нормальных алканов // Катализ и катализаторы - 1989. – Вып, 26. - С. 52 - 63.
5. Osiysky E., Gomonay V. Selective oxidation of n-butane over metalophosphate catalyst // Of the Dutch-Ukrainian International Colloquium on Catalysis, Kiev, Ukraine, June 26-30, 2000. - P. 90.

THE INFLUENCE OF TIME CONTACT ON PROCESS OF n-BUTANE OXIDATION

Gomonay V.I., Osiysky E.Y.

The influence of time contact on process of n-butane oxidation on $m \text{Me}_x\text{O}_y \times n \text{P}_2\text{O}_5$ catalysts was investigated. Different by nature products of oxidation are produced during of n-butane transformation on $m \text{Me}_x\text{O}_y \times n \text{P}_2\text{O}_5$ depending on time contact of reaction mixture of catalytic contact. The characteristics of this process is parallel products production of catalytic transformation while increasing the time contact.