

УДК 541.183:541.241.5

Гомонай В.І., д.х.н., проф.; Голуб Є.О., викл.; Голуб Н.П., к.х.н., доц.;  
Секереш К.Ю., к.х.н., доц.; Баренблат І.О., к.х.н., доц.

## ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА УТВОРЕННЯ КИСНЕВМІСНИХ СПОЛУК ПРИ ОКИСНЕННІ С<sub>1</sub>-С<sub>2</sub>-ВУГЛЕВОДНІВ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Велика різноманітність і специфічність властивостей каталізаторів і каталітичних реакцій роблять їх вивчення надзвичайно складним завданням. Водночас ці завдання ускладнюються ще й тим, що каталітичні перетворення протікають на поверхні і в приповерхневих шарах, а каталізатори є високодисперсними, в багатьох випадках аморфними багатокомпонентними системами [1].

Достовірна інформація в таких випадках може бути одержана лише застосуванням комплексу фізико-хімічних та каталітичних методів. Це дає змогу створення теорії наукових основ передбачення каталітичної дії контактів.

Якщо на сьогодні проблема підбору високоселективного каталізатора для парціального окиснення метану практично вирішена - досягнута селективність порядку 96% по формальдегіду [2, 3], то залишається невирішеною до кінця проблема продуктивності каталізатора, оскільки максимальний вихід формальдегіду не перевищує 6-8% за один прохід метано-кисневої суміші зі співвідношенням вихідної реакційної суміші [СН<sub>4</sub>]: [О<sub>2</sub>] = 2:1.

Тому метою даної роботи було встановлення причин і факторів, що перешкоджають одержанню більших виходів формальдегіду та інших кисневмісних сполук в реакціях парціального окиснення n-алканів на гетерогенних каталізаторах різної природи.

### Експериментальна частина

Складні оксидні каталізатори: алюмосилікати та фосфати на основі d-металів Періодичної системи Д.І.Менделєєва синтезували згідно розроблених методик [4,

5, 6]. Фізико-хімічні параметри каталізаторів вивчали за допомогою диференційно-термічного, рентгенофазового, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу [7-15]. При цьому вимірювали величини питомої поверхні і кислотності зразків при різних температурах прожарювання.

Сумарну кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) каталізаторів визначали методом Джонсона [16] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила  $\pm 0,001$  ммоль/г. Питому концентрацію кислотних центрів (мкмоль/м<sup>2</sup>) визначали із врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

Каталітичні властивості синтезованих алюмосилікатів та 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 нестаціонарних 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 С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>-вуглеводнів досліджували в інтервалі Т=393-973 К, час контактування змінювали в межах 0,3-31,1 с.

Склад вихідної газової суміші при цьому становив: [СН<sub>4</sub>]: [О<sub>2</sub>] = 2:1 та [С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>]: [О<sub>2</sub>] = 1:1.

### Результати дослідження та їх обговорення

Одержані експериментальні дані дослідження процесу парціального окиснення С<sub>1</sub>-С<sub>2</sub>-вуглеводнів показали, що

ефективними каталізаторами такого перетворення є алюмосилікати типу  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \times y\text{SiO}_2$  з різним вмістом оксидів алюмінію та силіцію, а також фосфати типу  $m\text{Me}_x\text{O}_y \times n\text{P}_2\text{O}_5$ , ряду перехідних d-елементів, які володіють високою електронегативністю (бору, олова, кремнію та інші). Методом програмованої термодесорбції формальдегіду та аміаку встановлено, що на поверхні синтезованих складних оксидів містяться різні за силою кислотні центри. Кількість кислотних центрів та їх сила залежать від природи катіона металу, а також від співвідношення компонентів у складному оксиді. Так при варіюванні вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюмосилікаті від 1 мас.% до 4,5 мас.% утворюються один, два або три типи кислотних центрів, теплоти десорбції формальдегіду та аміаку на яких дуже відрізняються. Шляхом подачі імпульсів формальдегіду було встановлено, що в залежності від енергетичного стану кислотного центру склад продуктів на виході реактора суттєво змінюється. Зокрема, на сильних кислотних центрах до 873 К формальдегід практично не розкладається, а при підвищенні температури до 933 К тільки половина його перетворюється на CO і водень. Водночас на синтезованих складних оксидних каталізаторах, які містять іони  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  тощо вже при 673 К близько 50% вмісту формальдегіду розкладається до синтез-газу, а при 933 К в продуктах реакції фіксуються тільки CO і  $\text{H}_2$ .

Це дає змогу внести ясність у механізм селективного окиснення метану у формальдегід на складних оксидних каталізаторах. Експериментальні дані, одержані методом ІЧ-спектроскопії свідчать, що на більшості синтезованих оксидних каталізаторів, в тому числі і простих оксидах, спостерігається утворення форміатних комплексів. Однак формальдегід виявляється серед продуктів реакції тільки в присутності обмеженої кількості контактів, переважно кислотного типу. При цьому форміатний комплекс може розщеплюватись на різні продукти в залежності від природи каталізатора. Схематично основні стадії, що призводять до утворення і витрачання формальдегіду, можна зобразити наступним чином:

- 1)  $\text{CH}_4 + 2\text{ZO} \rightarrow 2\text{ZOCH}_3 + \text{ZOH}$ ,
  - 2)  $2\text{ZOCH}_3 + \text{ZO} \rightarrow \text{ZOCH}_2 + \text{ZOH}$ ,
  - 3)  $\text{ZOCH}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{Z}$ ,
  - 4)  $\text{ZOCH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{Z}$ ,
  - 5)  $\text{ZOCH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ZO}$ ,
- де Z – активний поверхневий центр.

В першій лімітуючій стадії в молекулі метану відбувається розрив C-H-зв'язку. Швидкість даної стадії визначається енергією зв'язку поверхневого кисню  $q_s$  [2]. У другій стадії, незалежно від величини  $q_s$  і кислотних властивостей поверхні каталізатора, утворюється форміатний комплекс. Десорбція поверхневого комплексу в стадії (3) визначається кислотними властивостями поверхні: чим вища сила кислотних центрів, тим більша швидкість десорбції. На каталізаторах, які не містять на поверхні кислотних центрів, форміатний комплекс розкладається переважно з утворенням CO і водню (стадія (4)). Внесок стадії (5) в загальний процес перетворення метану визначається, головним чином, температурою. При низьких температурах процесу частка продуктів реакції, що утворилися в цій стадії, є незначною. По мірі підвищення температури селективність по продуктах глибокого окиснення метану зростає. При цьому на каталізаторах з низькими значеннями енергії зв'язку поверхневого кисню ( $q_s$ ) утворення вуглекислого газу і води в стадії (5) протікає за участю хемосорбованого кисню.

При парціальному ж окисненні етану, в залежності від складу синтезованих складних оксидних каталізаторів, крім газоподібних продуктів:  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ , CO та  $\text{CO}_2$ , в якості конденсованих кисневмісних продуктів спостерігається утворення метанолу, етанолу, формальдегіду, ацетальдегіду, мурашиної кислоти, оцтової кислоти та води.

Експериментальні дані також свідчать, що на більшості каталізаторів процес перетворення етану розпочинається з реакції утворення етилену, який в подальшому може вступати у взаємодію з утворенням різних речовин. Водночас, етан, що повністю не прореагував, вступає в реакцію з киснем з утворенням інших продуктів.

В стаціонарних умовах проведення процесу парціального окиснення етану спирти, альдегіди та органічні кислоти утворюються завжди паралельно з утворенням  $C_2H_4$ , CO та  $CO_2$ .

Одержані експериментальні дані про кінетику протікання гетерогенного окиснення етану на складних оксидах вказує на те, що селективність їх по цінних продуктах парціального перетворення (спиртах, кислотах, альдегідах) змінювалась в дуже широких межах: практично від 0% на деяких простих оксидах до 100% на деяких фосфатних та алюмосилікатних каталізаторах. При адсорбції етану на поверхні каталізаторів глибокого окиснення спостерігається утворення форміатних та карбоксилатних комплексів, які десорбуються у вигляді продуктів глибокого перетворення ( $CO$ ,  $CO_2$  та  $H_2O$ ). Водночас, на каталізаторах селективного окиснення має місце теж утворення поверхневих структур альдегідного типу, які при десорбції утворюють продукти м'якого окиснення – альдегіди, кислоти та спирти різної будови. Одержані результати також підтверджують, що утворення продуктів парціального та глибокого окиснення досліджених n-алканів є наслідком вибіркової дії каталізатору, а не процесів доокиснення та розкладу проміжкових продуктів на каталізаторах глибокого окиснення.

Також нами встановлено, що швидкість перетворення етану найбільш суттєво змінюється при зміні катіону в простих оксидах. Проте у фосфатних каталізаторах зміна природи катіону менше впливає на конверсію  $C_2H_6$ . При цьому максимальна величина конверсії спостерігається на манганфосфатному каталізаторі, а найменша – на фосфаті бору. Для алюмосилікатів з різним вмістом оксиду алюмінію також характерна різна конверсія етану.

З метою більш детального вивчення кінетики, механізму процесу та шляхів утворення цільових кисневмісних продуктів м'якого окиснення етану були проведені відповідні дослідження даного процесу і в нестаціонарних умовах каталізу, коли поверхня досліджених каталізаторів повністю окиснена або відновлена. При цьому вдалося одержати індивідуальні речовини, зокрема, метанол, етанол або альдегіди. Також

важливою особливістю досліджуваного процесу є те, що при окисненні етану на фосфатних та алюмосилікатних каталізаторах частіше утворюються продукти деструктивного окиснення  $C_2H_6$  (з розривом C-C-зв'язку), ніж продукти без розриву зв'язку C-C. Водночас на одержаних оксидних системах нами було зафіксоване і зворотнє явище – димеризацію молекул етану з утворенням бутиленових сполук.

На окисненій поверхні спостерігається зміна вибірконості каталізатору в залежності від числа імпульсів введеного етану. Вона зумовлена енергетичною неоднорідністю поверхні каталізатору, тому адсорбований кисень проявляє різну активність. Встановлено, що найбільш активний кисень поверхні при подачі перших імпульсів етану окиснює його переважно в оксиди вуглецю ( $CO$  та  $CO_2$ ). Після його витрачання починає реагувати менш активний кисень, який окиснює етан, наприклад, на хромфосфатному каталізаторі до етанолу, на манганфосфатному – до метанолу.

З метою встановлення джерела утворення  $CO_2$  були проведені спеціальні дослідження. На окиснену поверхню каталізатору в ідентичних умовах подавали ті речовини, з яких міг утворюватись диоксид вуглецю: етан, етилен,  $CO$  та суміш  $CO$  з етиленом. В результаті встановлено, що на фосфаті хрому максимальна кількість  $CO_2$  одержується з етилену, дещо нижча – з  $CO$ . Введення ж  $CO$  до складу етилену різко зменшує концентрацію  $CO_2$  вже в перших імпульсах, блокуючи активні центри, на яких каталітично перетворюється етилен.

Утворення ж метанолу, зокрема, на манганфосфатному каталізаторі відбувається за участю поверхневих гідроксильних груп каталізатору, наявність яких підтверджена методом ІЧ-спектроскопії.

В стаціонарних умовах каталізу встановлюється певна рівновага в розподілі активних поверхневих центрів. Тому активність і селективність каталізатору в даних умовах визначаються співвідношенням концентрації реагентів в реакційній суміші, часом контактування та температурою каталізатора, що повністю узгоджується з [17-22].

### Висновки

Отже, ретельний підбір умов проведення процесу окиснення  $C_1$ - $C_2$ -вуглеводнів дає змогу звести до мінімуму процеси доокиснення та розкладу і повторного потрапляння в зону реакції проміжкових сполук. Також встановлено, що каталізатори, які володіють на поверхні сильними брэнстедівськими центрами, практично не руйнують утворені альдегіди ( $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$  і т.д.) аж до температури каталізу 873 К.

Водночас висока селективність по формальдегіду при окисненні метану може бути досягнута тільки при відносно низьких температурах каталізу, коли внесок стадій (4) і (5) в загальний процес незначний. Але при цьому ступінь перетворення вихідного метану в цінні продукти становить менше 10%. З підвищенням температури селективність по формальдегіду знижується і збільшення конверсії метану не може суттєво підвищити вихід формальдегіду, який залишається на рівні 6-8%. Тому єдиний спосіб досягнення більш високого ступеня конверсії як метану у формальдегід, так і етану в інші цінні кисневмісні продукти – це рециркуляція реакційної суміші через каталізатор з безперервним виведенням з циклу відповідного цінного кисневмісного проміжкового продукту.

### Список використаних джерел

1. Кочубей Д.И. Использование комплекса методов для исследования высокодисперсных катализаторов // Катализ и катализаторы. – Новосибирск, 1998. – С. 193-194.
2. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов / Автореф. дис. ... докт.хим. наук: 02.00.04. – К.: ИФХ АН УССР, 1990. – 32 с.
3. Гомонай В.І. Шляхи парциального перетворення  $C_1$ - $C_4$  вуглеводнів // Наук. вісн. Ужгородського ун-ту. Серія Хімія.– 1997.– Вип. 2. – С. 81-86.
4. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes // Adsorption Science & Technology. – 1999. – V. 17, № 5 – P. 403-406.
5. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах / Автореф. дис. ... канд.хім.наук: 02.00.04. – Ужгород, 1996. – 19 с.
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. – Ужгород, 1978. – 18 с.
7. 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.– September 1-3, 1999. – P.51.
8. Дилер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1966. – Т.2. – 362 с.
9. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Металлургия, 1975. – 247 с.
10. Миркин Л.И. Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов / Под ред. проф. Уманского Я. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 860 с.
11. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
12. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1967. – 219 с.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1982. – 160 с.
14. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. – М.: Наука, 1981. – 247 с.
15. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука, 1972. – 287 с.
16. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1985. – С. 215-217.
17. Gomonay V., Barenblatt I., Golub N., Szekeresh K. The mechanism formation of ethylene and monooxide of carbeneum at heterogenous oxidation of ethane // VI Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications». Odessa, 9-13 september 2001. – P. 73-75.
18. Боресков Г.К. Влияние ближайшего окружения катионов в оксидных катализаторах на их каталитические свойства // Механизм катализа. Часть I. Природа каталитического действия. – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 8-10.
19. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. – К.: Наук. думка, 1978. – 376 с.
20. Гомонай В.І., Голуб Н.П., Баренблат І.О., Секереш К.Ю., Гомонай П.В. Моделювання процесу каталітичного окиснення n-алканів // Матеріали міжнар. наук.-практ. Конфер. «Динаміка наукових досліджень», 28 жовтня – 4

листопада 2002 р., Дніпропетровськ. – Том 16. – Хімія. – С. 18-20.

21. Гомонай В.І., Голуб Н.П., Баренблат І.О., Секереш К.Ю. Фізико-хімічні та каталітичні властивості Co-Ni-P системи // Укр. хім. журн. – 2008. – т. 72, № 1. – С. 47-50.

22. Голуб Н.П., Гомонай В.И., Секереш К.Ю. Новый способ получения  $TiP_2O_7$  и исследование влияния физико-химических свойств на его каталитическую активность в реакции окисления углеводородов // ТЭХ. – 2012. – С. 137-142.

Стаття надійшла до редакції: 19.09.2013

## FACTORS AFFECTING THE FORMATION OF OXIDATION OXIGEN COMPOUNDS C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-HYDROCARBONS

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

Found that catalysts possessing strong the brensted's centers do not destroy the aldehydes formed during the oxidation of methane and ethane to  $T = 873$  K.  $CH_4$  and  $C_2H_6$  adsorption on the surface of catalysts for deep oxidation observed the formation formiatnyh and carboxylate complexes desorbtion as  $CO$ ,  $CO_2$  and  $H_2O$ . In the selective catalytic oxidation of surface structures formed aldehyde type, while desorption form oxygen compounds: formaldehyde - from methane and aldehydes, acids, alcohols - with ethane. The high degree of conversion of C<sub>1</sub>- C<sub>2</sub> hydrocarbons in oxygen-containing products is achieved by recirculating the reaction mixture with continuous output interim product.